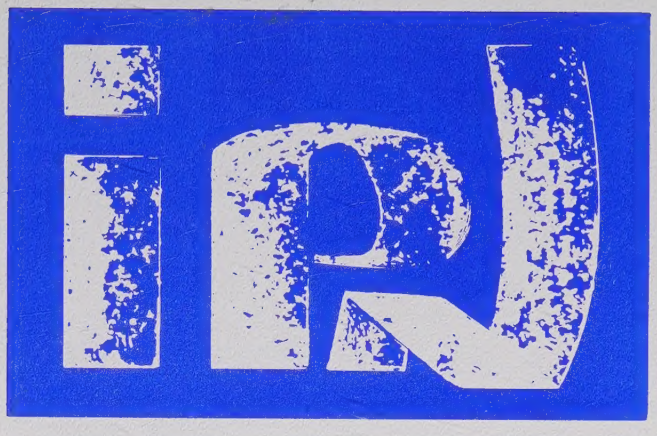
institut de physique nucléaire
LABORATOIRE ASSOCIÉ A L'IN2P3



T H E S E

présentée

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITE PARIS-SUD

pour obtenir

Le titre de Docteur 3e cycle

par

Mademoiselle KHAN MALEK Chantal

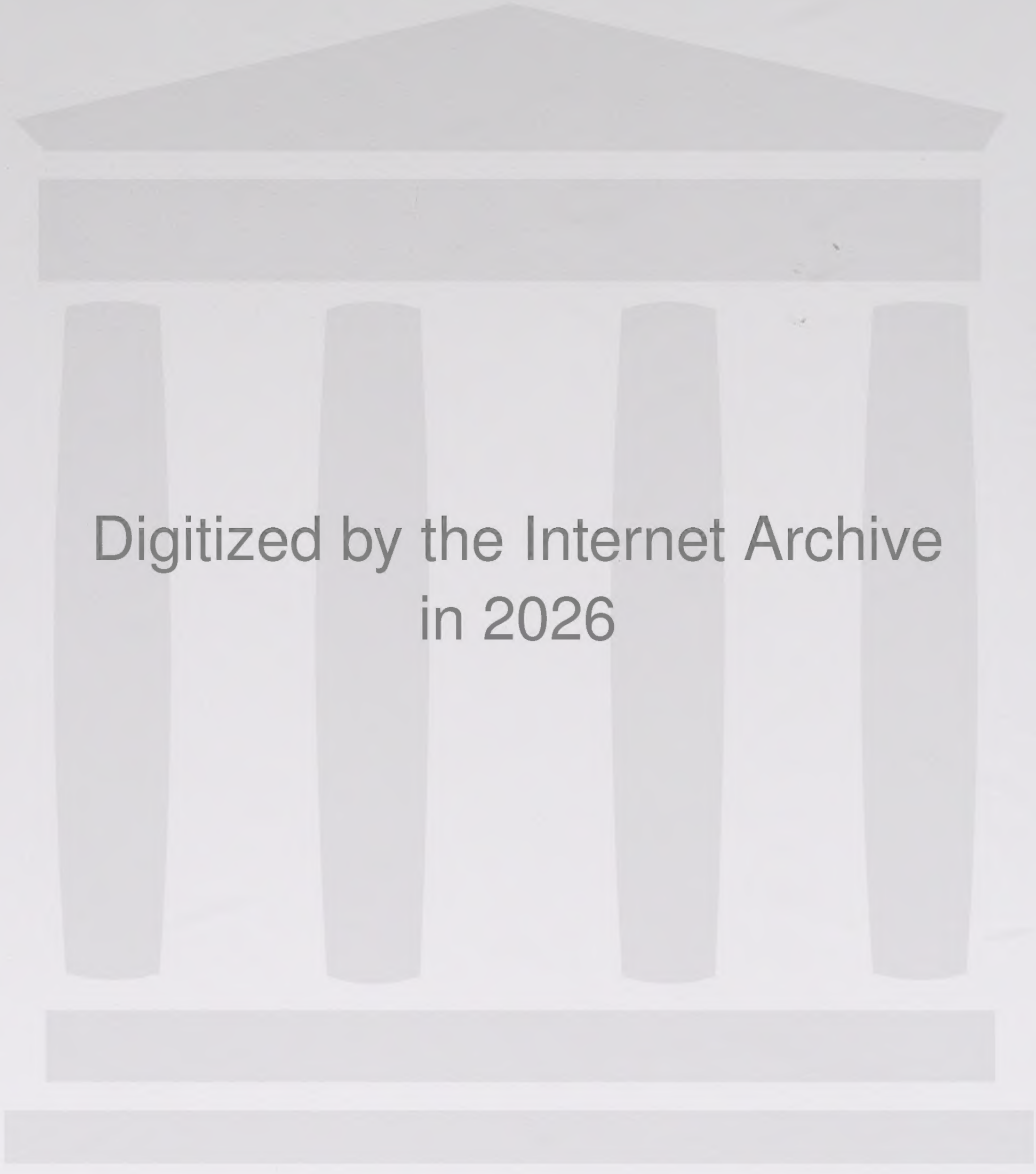
SPECIALITE : Chimie Nucléaire

Sujet : "Contribution à l'étude de la structure et du spectre d'absorption de UCl 4".

Soutenue le 26 juin 1981

IPN BP N°1
91406 Orsay

IPNO-T-81-08


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0037

THESE

Présentée

AU CENTRE D'ORSAY UNIVERSITE PARIS-SUD

Pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR 3ème CYCLE

Par

Chantal KHAN MALEK

Spécialité : CHIMIE NUCLEAIRE

Sujet : CONTRIBUTION à L'ETUDE DE LA STRUCTURE
ET DU SPECTRE D'ABSORPTION DE UCl_4

Composition du Jury :

Président : M. Ch. MAZIERES

Examinateurs : M. M. GENET - M. L. GUIBE - M. P. RIGNY

Membre invité : Kathie RAJNAK

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'espère ne pas avoir attendu ces pages pour remercier toutes les personnes grâce auxquelles cette thèse voit le jour, qu'elles aient directement participé au travail ou qu'elles m'aient encouragé dans sa poursuite. Si j'ai oublié d'en remercier quelques unes auparavant je m'en excuse et si j'ai omis quelques autres dans les lignes qui suivent, qu'elles veulent bien me pardonner cet oubli.

Je remercierai donc en premier mes anciens enseignants de la Maitrise de Sciences Physiques ainsi que Monsieur le Professeur Bouissières qui ont bien voulu m'accueillir dans le laboratoire de Radiochimie et tout particulièrement Pierre Delamoye qui a accepté de diriger mon travail et a fait preuve de beaucoup de patience. Messieurs les Professeurs Guillaumont et Genet ont suivi également avec une constante attention mes travaux et ont aidé à la discussion de cette thèse ; je les en remercie.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur Guibé qui m'a accueilli au laboratoire d'Electronique Fondamentale. Tant par l'encadrement scientifique que par l'accueil chaleureux que j'ai reçu, je garde un très bon souvenir de cette collaboration.

Que Kathie Rajnak et Monsieur Vautrin trouvent ici l'expression de ma gratitude pour les discussions qui m'ont aidé à clarifier un certain nombre de points.

Toute ma reconnaissance va à Madame Pijat qui a accepté si gentiment le lourd travail de taper ma thèse.

Je remercierai aussi :
Mesdames Brillard, Hubert, Le Cloarec, Liebe, Quittet et Messieurs Arquet, Bell, Boulhassa, Conway, Gourdji, Halpern, Hussonnois, Krupa, Lefrant, Péneau, Repzka, Thiriet.

Enfin, que Madame, Messieurs les membres du Jury trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du Jury.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : Rappels.

1) Structures cristallines de UCl_4, $ThCl_4$ et de $ThBr_4$.

2) Données thermodynamiques et examen de quelques propriétés physiques.

3) Préparation de monocristaux de UCl_4.

4) Bibliographie.

CHAPITRE II : Recherche d'une transition de phase de UCl_4.

1) Spectroscopie de diffusion Raman.

1.1) Principe de la méthode.

1.2) Mesures de la diffusion Raman dans le cas de $ThCl_4$, $ThBr_4$ et UCl_4.

1.3) Techniques expérimentales et résultats.

2) Spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire.

2.1) Principe de la méthode.

2.2) Mesure de la fréquence de résonance dans le cas de $ThCl_4$, $ThBr_4$ et UCl_4 ; dispositifs expérimentaux.

2.3) Résultats expérimentaux et discussion.

3) Conclusion.

4) Bibliographie.

CHAPITRE III : Propriétés optiques de UCl_4.

1) Rappels théoriques concernant U^{4+} en symétrie D_{2d} dans $ThCl_4$, $ThBr_4$ et UCl_4.

2) Probabilité de transition et intensité.

3) Techniques expérimentales et résultats.

4) Interprétation des spectres.

4.1) Sélection des raies à zéro phonon de $ThCl_4$: U^{4+} et UCl_4.

4.2) Calcul des niveaux d'énergie.

4.3) Indexation des niveaux.

4.4) Déroulement des calculs.

5) Conclusion.

6) Bibliographie.

Conclusion générale.

Appendices.

II-1 Intensité de transition R.Q.N..

II-2 Méthode des opérateurs dits "équivalents".

III-1 Hamiltonien de champ cristallin pour U^{4+} en symétrie D_{2d}.

III-2 Nombres quantiques de champ cristallin.

III-3 Transitions dipolaires électriques.

III-4 Remarques.

III-5 Composition des fonctions d'onde pour $ThCl_4 : U^{4+}$ "listing".

TABLE DES FIGURES

fig. I-1 : vue en perspective du motif MX_8^{4-} dans les halogénures MX_4 à la température ambiante.

fig. I-2 : projection de deux mailles consécutives MX_4 dans le plan perpendiculaire à l'axe S_4.

fig. I-3 : schéma d'une ampoule de silice utilisée pour la fabrication des monocristaux

fig. I-4 : schéma d'une installation utilisée pour la croissance des monocristaux.

fig. II-1 : effets Raman et Rayleigh.

fig. II-2 : évolution du mode E_g dans $ThBr_4$ en fonction de la température.

fig. II-3 : géométrie de diffusion pour observer le mode E_g en Raman

fig. II-4 : montages utilisés pour l'observation des spectres Raman.

fig. II-5 : quadrupole.

fig. II-6 : précession du noyau autour de l'axe principal du gradient de champ électrique.

fig. II-7 : réorientation du noyau par application d'un champ magnétique radiofréquence $\vec{H}_1$.

fig. II-8 : spectrographe à onde continue.

fig. II-9 : fréquences de R.Q.N. trouvées par Carter et Kravchenko à l'ambiante.

fig. II-10 : R.Q.N. de ^{79}Br dans $ThBr_4$.

fig. II-11 : R.Q.N. de ^{79}Br dans $ThBr_4$.

fig. II-12 : R.Q.N. de ^{35}Cl dans $ThCl_4$.

fig. II-13 : R.Q.N. de ^{35}Cl dans UCl_4 de 4,2 K à 77 K (1)

fig. II-14 : R.Q.N. de $^{35}C\ell$ dans $UC\ell_4$ de 4,2 K à 77 K (2).

fig. III-1 : polarisation des spectres d'absorption visible et infrarouge.

fig. III-2 : spectres d'absorption optique de $ThBr_4$-U^{4+}, $ThC\ell_4$-U^{4+} et $UC\ell_4$ dans le visible à la température ambiante.

fig. III-3 : spectres dans le visible à 4,2 K.

fig. III-4 : spectres dans l'infrarouge à la température ambiante.

fig. III-5 : spectres dans l'infrarouge à 4,2 K.

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : données cristallographiques concernant UCl_4

Tableau I-2 : données cristallographiques concernant $ThCl_4$

Tableau I-3 : données cristallographiques concernant $ThBr_4$

Tableau I-4 : données thermodynamiques concernant UCl_4, $ThCl_4$ et $ThBr_4$

Tableau II-1 : modes actifs en Raman dans D_{4h}

Tableau II-2 : tenseurs de polarisabilité correspondant aux modes actifs en diffusion Raman

Tableau II-3 : données concernant les noyaux des isotopes de chlore et de brome

Tableau II-4 : fréquences de R.Q.N. en MHz rapportées dans la littérature et comparaison avec nos mesures aux mêmes températures

Tableau III-1 : paramètres de l'ion libre U^{4+}

Tableau III-2 : table des caractères et des représentations irréductibles de D_{2d}

Tableau III-3 : éclatement des états de l'ion libre sous l'effet du champ cristallin en symétrie D_{2d}

Tableau III-4 : nombres quantiques de champ cristallin pour les représentations irréductibles de D_{2d}

Tableau III-5 : table de multiplication de D_{2d}

Tableau III-6 : règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques pour D_{2d}

Tableau III-7 : liste des raies de U^{4+} dans UCl_4 et $ThCl_4$

Tableau III-8 : niveaux d'énergie calculés pour U^{4+} dans $ThBr_4$, $ThCl_4$ et UCl_4

Tableau III-9 : paramètres spectroscopiques de U^{4+} calculés dans différentes matrices de symétrie D_{2d}

Tableau III-10 : comparaison des rapports des paramètres spectroscopiques pour U^{4+} des différentes matrices de symétrie D_{2d}

Tableau III-11 : calcul et indexation des niveaux d'énergie pour U^{4+} dans UCl_4

Tableau III-12 : calcul et indexation des niveaux d'énergie pour U^{4+} dans $ThCl_4$

INTRODUCTION

La spectroscopie optique à haute résolution des ions M^{4+} des "actinides" à structure $[Rn]\ 5f^q$, pour le peu qu'elle ait été développée, l'a surtout été sur des composés solides monocristallins de l'uranium. Cela s'explique par la facilité d'expérimentation sur cet élément peu radioactif ; en effet, on peut sans précaution spéciale de radioprotection préparer des quantités raisonnables de composés solides destinés à être soumis aux mesures. De plus l'ion U^{4+} a une configuration électronique simple : $5f^2$ aussi quelle que soit la symétrie de site de U^{4+} on peut raisonnablement développer des calculs pour atteindre les divers paramètres phénoménologiques intervenant dans l'hamiltonien qui traduit les interactions ressenties par les deux électrons 5f.

Il existe de nombreux résultats concernant U^{4+}. Parmi ceux-ci, il est important, dans un souci d'objectivité et pour être le plus complet possible de retenir avant tout les travaux portant sur des produits préparés en atmosphère contrôlée et pour lesquels la gamme spectrale et la gamme de température sont étendues.

Dans la pratique nous nous intéresserons à UCl_4, β-$ThCl_4$: U^{4+} et β-$ThBr_4$: U^{4+}. Ces trois cristaux sont isomorphes à température ambiante et de structure quadratique. Ce fait est intéressant car les données de spectres optiques dépendent étroitement de la structure cristalline des échantillons et dans le cadre de ce travail restreint il sera possible de comparer les résultats obtenus avec les trois composés considérés.

D'une manière générale la qualité des matériaux dépend souvent de leur sensibilité à l'environnement dans lequel ils sont préparés ou conservés et dans le cas présent des halogénures d'uranium (IV), de thorium (IV) sont, à l'exception des fluorures,très hygroscopiques. Cela explique les restrictions que nous venons de faire quant à l'origine des matériaux et nous conduira à noter soigneusement les conditions expérimentales dans lesquelles ont été obtenus les résultats figurant dans la littérature.

L'avantage des cristaux dopés avec U^{4+} sur les cristaux purs de cet élément est dû à la dilution de U^{4+}, qui supprime l'inconvénient de la forte absorption des seconds très colorés et les interactions uranium-uranium. Ces interactions sont celles entre les moments magnétiques des spins des électrons 5f des ions uranium. Dans le cas d'un cristal dilué il n'y a pas d'interaction U-Th car le Th n'a pas d'électrons 5f et l'importance des interactions U-U est atténuée par l'écartement dû à la dilution.

Il est possible de préparer des échantillons suffisamment gros ou grands susceptibles d'être orientés vis à vis d'une lumière polarisée. On se trouve ainsi, du moins, en principe dans le cas le plus simple pour l'interprétation des données. C'est pour ces raisons que les propriétés optiques de l'ion U^{4+} dans des matrices de tétrachlorure de thorium ($ThCl_4$) et tétrabromure de thorium ($ThBr_4$) ont été étudiées au laboratoire [1,2].

L'observation faite en spectroscopie de diffusion Raman [3] d'une transition de phase dans $ThBr_4$ et $ThCl_4$ a posé le problème de l'utilisation de ces halogénures comme matrices optiquement neutres pour l'étude et l'interprétation des spectres d'absorption optique. A 4,2 K la structure de ces halogénures est différente de celle qu'ils ont à température ambiante. Il était donc intéressant de comparer les spectres d'absorption de nos cristaux de UCl_4 avec ceux de $ThCl_4 : U^{4+}$ ou $ThBr_4 : U^{4+}$ et de chercher si UCl_4 présentait également une transition de phase à basse température. Ces deux objectifs ont guidé nos travaux décrits dans ce mémoire.

Le tétrachlorure d'uranium UCl_4 a déjà fait l'objet de travaux de spectroscopie [4,5] mais incomplets car ils ne concernaient pas le domaine infrarouge à la température de l'hélium liquide. Or les données d'absorption dans ce domaine sont très intéressantes puisqu'elles concernent des états peu excités. Il convenait donc, de toute façon, de les compléter.

Outre les mesures d'absorption, UCl_4 est un matériau qui a donné lieu à de nombreuses études : diffraction de rayons X [6,7,8,9], de neutrons [10,11], résonance paramagnétique électronique [12], résonance quadripolaire nucléaire du chlore [13], susceptibilité magnétique [14,15,9], déplacement chimique isotopique de U [16], et spectroscopie électronique [17]. Certaines sont d'ailleurs en cours.

Dans ce qui suit nous aborderons successivement les points importants suivants :

- Structure de UCl_4 (comparée à celle de $ThCl_4$ et $ThBr_4$) et préparation des monocristaux.
- Recherche de l'existence d'une transition de phase de UCl_4.
- Relevés des spectres d'absorption de UCl_4 et interprétation du spectre de UCl_4 dans l'approximation du champ de ligands,

qui constitueront le corps des différents chapitres.

BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT L'INTRODUCTION

[1] : M. GENET, P. DELAMOYE, N.EDELSTEIN, J. CONWAY, J. Chem.Phys. 67, 4 (1977)

[2] : P. DELAMOYE, S. HUBERT, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, M. GENET, R. GUILLAUMONT, N. EDELSTEIN, J. CONWAY, Journal de Physique, Colloque C_4, suppl. au n° 4, tome 40 (1979)

[3] : S. HUBERT, P. DELAMOYE, S. LEFRANT, M. LEPOSTELLEC, M. HUSSONNOIS, J.Sol.State.chem. 36,36 (1961)

[4] : R.-MC. LAUGHLIN, J. Chem.Phys. 36, 10, 2699 (1962)

[5] : H.G. HECHT, J.B. GRUBER, J. Chem.Phys. 60, 12, 4872 (1974)
H.G. HECHT, J.B. GRUBER, J. Chem.Phys. 63, 6, 2773 (1975)

[6] : R.C.L. MOONEY, Acta Cryst. 2, 189 (1949)

[7] : E. STARITZKY, Anal. Chem. 28, 1056 (1956)

[8] : D. BROWN, T. HALL, P. MOSELEY, J.Chem.Soc.Dalton Th 6, 689 (1973)

[9] : T. YOSHIMURA, C. MIYAKA, S. IMOTO, J.of.Nucl.Sci.Techn. 8, 22 (1971)

[10] : J.C. TAYLOR, P.W. WILSON, Acta Cryst. B29, 1943 (1972)

[11] : J. MULAK, Z. ZOLNIEREK, Proc. 2nd Int. Conf. Elect. Str. Actin. page 125 (1976)

[12] : S.N. GHOSH, W. GORDY, D.G. HILL, Phys. Rev. 96, 36 (1956)

[13] : E.H. CARLSON, Physics Letters 29 A, 11, 696 (1969)

[14] : W. TRZEBIATOWSKI, J. MULAK, Bull.Acad.Polon.Sci.sér.Chim. 16, 121 (1970)

[15] : J.B. GRUBER, H.G. HECHT, J.Chem.Phys. 60, 4, 1352 (1974)
J.B. GRUBER, H.G. HECHT, J.Chem.Phys. 62, 1, 311 (1975)

[16] : V.M. VDOVENKO, L.L. MAKAROV, I.G. SUGLOBOVA translated from Radiokhimiya n° 3, 384 (May-June 1972)

[17] : E. THIBAUT, J.P. BOUTIQUE, J. VERBIST, H. NOEL, J.C. LEVET, communication à la 9ème journée des actinides-KARLSRUHE (1979)

CHAPITRE I

Rappels

Nous rappelerons dans ce chapitre quelques données sur UCl_4 et les halogénures de thorium $ThCl_4$ et $ThBr_4$ qu'il convient d'avoir en mémoire pour suivre le déroulement de nos travaux. Nous exposerons ensuite les préparations des monocristaux ou de divers échantillons de UCl_4 que nous avons réalisés.

1) Structures cristallines de UCl_4, de $ThCl_4$ et de $ThBr_4$.

C'est Mooney, qui la première en 1949 a donné la structure de UCl_4 [quadratique centrée, groupe d'espace $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$ (n° 141) avec 4 molécules par maille] et les premiers paramètres de maille. Par la suite d'autres mesures de diffraction X ou de neutrons ont confirmé cette structure et permis d'améliorer les paramètres cristallographiques. L'ensemble des résultats est consigné tableau I-1. On notera qu'il n'existe qu'une seule indication concernant la structure de UCl_4 à la température de l'hélium liquide [1]. Cette structure serait la même qu'à 25°C. Nous verrons par la suite que nos expériences confirment les résultats de Mulak et Zolnierek [1].

L'uranium est en position 4(a), symétrie $\bar{4}2$ m (0,0,0) et le chlore en position 16(h) de symétrie m (0,y,z) [2]. Il convient d'attirer l'attention sur l'environnement des ions halogènes qui présente un plan de symétrie comme on le remarque sur la figure (II-2). Cet environnement n'est donc pas de révolution. Cette propriété sera évoquée en résonance quadripolaire nucléaire (R.Q.N.).

Il est intéressant de comparer ces données avec celles concernant $ThCl_4$ et $ThBr_4$ que nous avons rassemblées dans les tableaux I-2 et I-3. L'examen de ces tableaux montre qu'il y a eu des controverses quant à la structure de ces deux halogénures.

Pour ce qui concerne $ThCl_4$ les premiers résultats de Mooney (1949) [3] n'ont pas été confirmés par Takeuchi et al. (1956) [4] qui attribuèrent la première structure quadratique proposée par Mooney à une forme hydratée. Mais il semble que ce fût une erreur comme l'ont montré plus tard Mucker et al. puis Brown (1973) [5,6]. Deux structures α quadratique et β quadratique ont été identifiées récemment par Chiotti et al. [7]. La transition entre la forme basse température α et celle haute température β aurait lieu à 405 ± 5°C. La forme de $ThCl_4$ que nous préparons correspond à 25°C à celle dite β.

Auteurs	Mooney	Elson et al.	Staritzki	Yoshimura et al.	Brown et al.	Taylor et al	Taylor et al.	Mulak et al.
Année	1949	1950	1956	1971	1973	1973	1973	1976
Méthode	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	neutrons	X	neutrons
Echantillons	poudre	poudre(?)	poudre(?)	poudre	poudre	poudre	poudre	poudre(?)
maille cristalline (Bravais)	quadratique centrée							
groupe d'espace	$I4_1/amd$							
paramètres de maille (A°)	a_o = 8,296 (± 0,009) c_o = 7,487 (± 0,009)	a_o = 8,303 (± .001) c_o = 7,483 (± . 001)	a_o = 8,298 (± 0,001) c_o = 7,486 (± 0,001)	a_o = 8,728 (± 0,002) c_o = 7,460 (± 0,09)	a_o = 8,302 (± 0,001) c_o = 7,481 (± 0,001)	a_o = 8,263 (± 0,003) c_o = 7,457 (± 0,003)	a_o = 8,257 (± 0,004) c_o = 7,458 (± 0,004)	
référence	3	18	19	20	6	21	21	1

TABLEAU I-1

Données cristallographiques concernant UCl_4 à la température ambiante

Auteurs	Mooney	Elson et al.	Takeuchi et al.	Mucker et al.	Brown et al.	Chiotti et al.	Mason et al.
Année	1949	1950	1967	1973	1973	1973	1973
Méthode	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.
Echantillon	poudre	poudre(?)	poudre(?)	monocristal	poudre	poudre	monocristal
maille cristalline (Bravais) et groupe d'espace	quadratique centrée $I4_1/amd$ à température ambiante		orthorombique	quadratique centrée $I4_1/amd$ à température ambiante		forme β : T > 405 ± 5°C quadratique forme α : T < 405 ± 5°C orthorombique	forme β : T > 405 C quadratique centrée $I4_1/amd$ forme α : T < 405 C quadratique centrée $I4_1/a$
paramètres de maille (Å)	a_o = 8,473 (± 0,003) c_o = 7,468 (± 0,003)	a_o = 8,490 (± 0,001) c_o = 7,483 (± 0,001)	a_o = 11,18 b_o = 5,93 c_o = 9,09	a_o = 8,486 c_o = 7,465	a_o = 8,941 (± 0,001) c_o = 7,483 (± 0,001)	forme β : [9] forme α : a_o = 12,78 b_o = 11,34 c_o = 7,34	forme β : [9] forme α : a_o = 6,406 (± 0,001) b_o = 12,924 (± 0,003)
Référence	3	18	4	5	6	7	12

TABLEAU I-2

Données cristallographiques concernant $ThCl_4$

Auteurs	D'Eye	Scaife	Brown et al	Mason et al.	Le laboratoire	Le laboratoire
Année	1950	1966	1973	1973	1980	1980
Méthode	R.X	R.X.	R.X.	R.X.	R.X.	neutron
Echantillon	poudre	poudre	poudre	monocristal	poudre	
maille cristalline (Bravais) et groupe d'espace	quadratique centrée $I4_1/amd$ à température ambiante	forme β : T > 320°C quadratique centrée forme α : T < 320°C orthorombique	quadratique centrée $I4_1/amd$ à température ambiante	forme β : T ≥ 426°C ± 5°C $I\,4_1/amd$ forme α : T < 426°C ± 5°C $I4_1/a$	quadratique de la température ambiante à 10 K	
paramètres de maille (Å)	a_o = 8,945 (± 0,005) c_o = 7,930 (± 0,005)	forme β : a_o = 8,939, c_o = 7,964 forme α : a_o = 13,610, b_o = 12,050, c_o = 7,821	a_o = 8,931 (± 0,001) c_o = 7,963 (± 0,001)	forme β : a_o = 8,934 (± 0,003), c_o = 7,964 (± 0,001) forme α : a_o = 6,737 (± 0,001), c_o = 13,601 (± 0,003)		
référence	10	11	6	22	13	

TABLEAU I-3

Données cristallographiques concernant $ThBr_4$

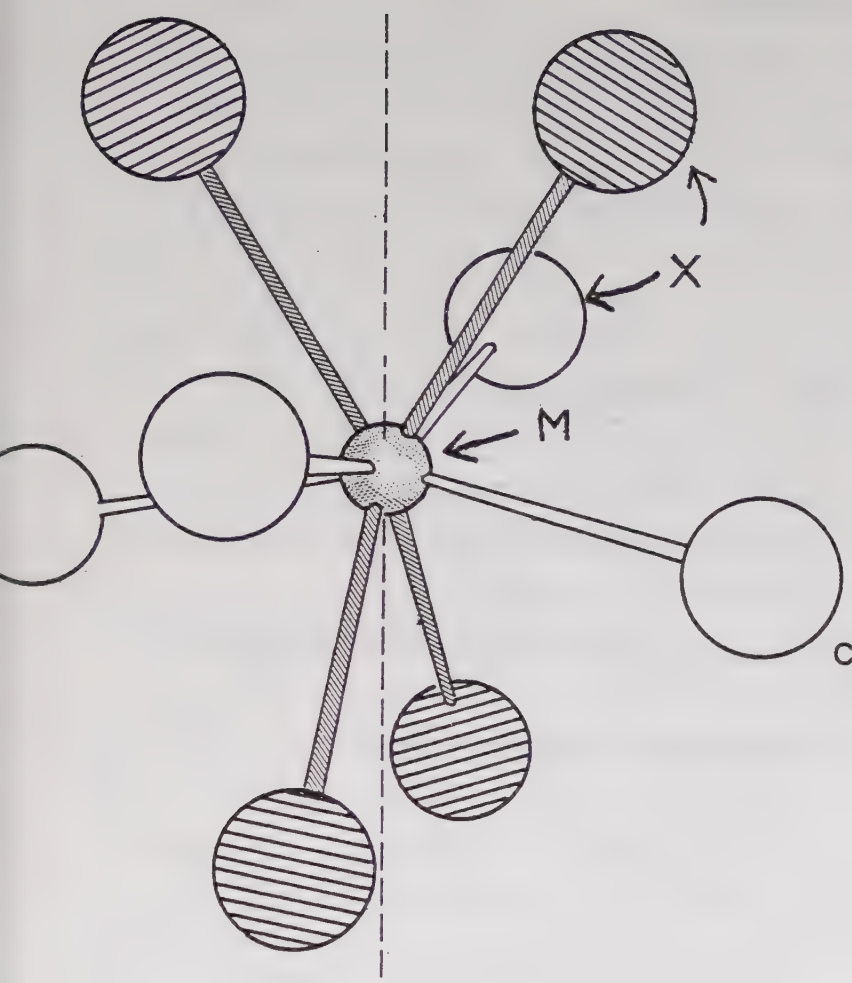


FIGURE I-1

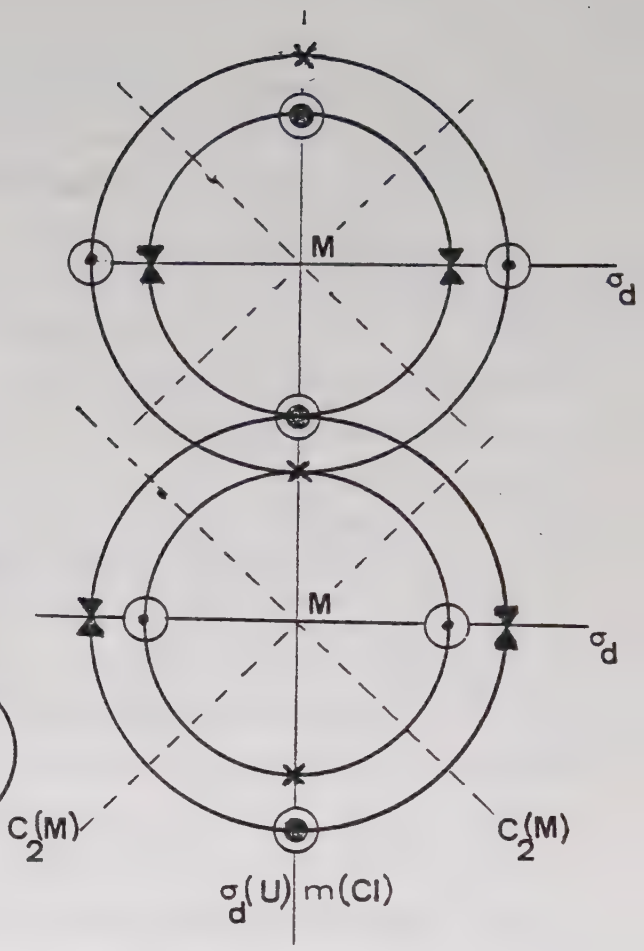


Figure I-2

M est mis pour Th ou U et X pour Cℓ ou Br.

Figure I-1 : vue en perspective du motif MX_8^{4-} dans les halogénures MX_4 à la température ambiante.

Figure I-2 : Projection de deux mailles consécutives MX_4 ($I4_1/amd$) dans le plan perpendiculaire à l'axe $\bar{4}$.

On remarque que les halogènes (X, ⊙) qui sont les plus proches de M et ceux (⧗ , ⊙) les plus éloignés de M dans la première maille ont leurs positions inversées dans la deuxième maille.

Mais lorsque la température diminue elle subit une transition de phase vers -203°C [8] [9]. La structure obtenue au dessous de la transition n'est pas encore connue. Ainsi à l'ambiante β-$ThCl_4$ et UCl_4 sont isomorphes.

Quant à l'isomorphisme de $ThBr_4$ avec $ThCl_4$ il a été découvert par d'Eye en 1950 [10]. Les résultats les plus récemment publiés suggèrent l'existence de deux formes pour $ThBr_4$, α et β quadratiques toutes deux [11] [12]. Une transformation α → β en chauffant les échantillons α à 330°C a été observée par Scaife [11]. La forme α n'a pas été retrouvée par Brown et al. [6]. Mason et al. [12], quant à eux, ont montré l'existence d'une forma α mais avec une structure différente de celle avancée par Scaife. Les cristaux qui sont fabriqués au laboratoire sont de la forme β. Comme β-$ThCl_4$, β-$ThBr_4$ subit une transition de phase quand on descend en température [8] [9].

La structure basse température n'est pas encore connue. Les spectres de diffraction X sur poudre à basse température présentent de faibles raies supplémentaires. Il semble que la symétrie reste quadratique et que nous avons affaire à une transformation de type displacif. Ces résultats ont été confirmés aux neutrons [13].

On voit donc que β-$ThBr_4$ et UCl_4 sont isomorphes à la température ambiante.

2) Données thermodynamiques et examen de quelques propriétés physiques.

Le tétrachlorure d'uranium que nous produisons au laboratoire donne à 25°C un diagramme de rayons X conforme aux données de la littérature (tableau I-1). L'une des propriétés les plus frappantes de UCl_4 est sa très forte hygroscopicité, encore plus accentuée que celle de $ThCl_4$ et $ThBr_4$. Cela conduit à conserver ces cristaux et à les travailler dans une boîte à gants métallique remplie d'argon continuellement désséché par passage sur du tamis moléculaire. La teneur en vapeur d'eau de ce gaz contrôlée à l'aide d'un hygromètre à point de rosée ne dépasse pas 5 ppm. Les données thermodynamiques disponibles dans la littérature [14] concernant UCl_4 sont consignées dans le tableau I-4 en comparaison avec celles de $ThCl_4$ et $ThBr_4$.

composé	$T < T_F$	T_F Température de fusion	$T > T_F$
UCl_4	A = 10,43 B = 13,30	590°C	A = 7,21 B = 9,65
$ThCl_4$	A = 12,91 B = 14,3	770°C	A = 7,99 B = 9,57
$ThBr_4$	A = 9,63 B = 11,73	679°C	A = 7,55 B = 9,56

La tension de vapeur des halogénures est donnée à T par $\log p(mmHg) = -\frac{A}{T} + B$

TABLEAU I-4

Quelques données thermodynamiques concernant UCl_4, $ThCl_4$ et $ThBr_4$

3) Préparation de monocristaux de UCl_4.

Le produit de départ est une poudre polycristallisée préparée au laboratoire par réaction directe du chlore sur l'uranium à 490°C à l'échelle du kilogramme [15] selon la réaction :

$$U + 2\ Cl_2 \rightarrow UCl_4$$

Lors de cette synthèse il se forme un peu de pentachlorure d'uranium UCl_5 de couleur marron alors que UCl_4 a une couleur vert très foncé. Cela est probablement dû à la conception de l'appareil de synthèse dans lequel UCl_4 peut rester dans une atmosphère chaude de Cl_2. Les traces de UCl_5 sont éliminées par chauffage sous vide vers 150°C du produit brut de synthèse car d'une part UCl_5 dismute alors selon :

$$2\ UCl_5 \rightarrow UCl_4 + UCl_6$$

et d'autre part UCl_6 est très volatil et se dépose au dessus de la masse de UCl_4. UCl_5 peut aussi redonner UCl_4 par la réaction :

$$UCl_5 \rightarrow UCl_4 + 1/2\ Cl_2$$

La méthode retenue au laboratoire pour la croissance de monocristaux de UCl_4 est celle de Bridgman . Elle a déjà été décrite dans le cas de l'obtention de $ThCl_4$ et $ThBr_4$ [16,17]. Nous la rappelerons brièvement.

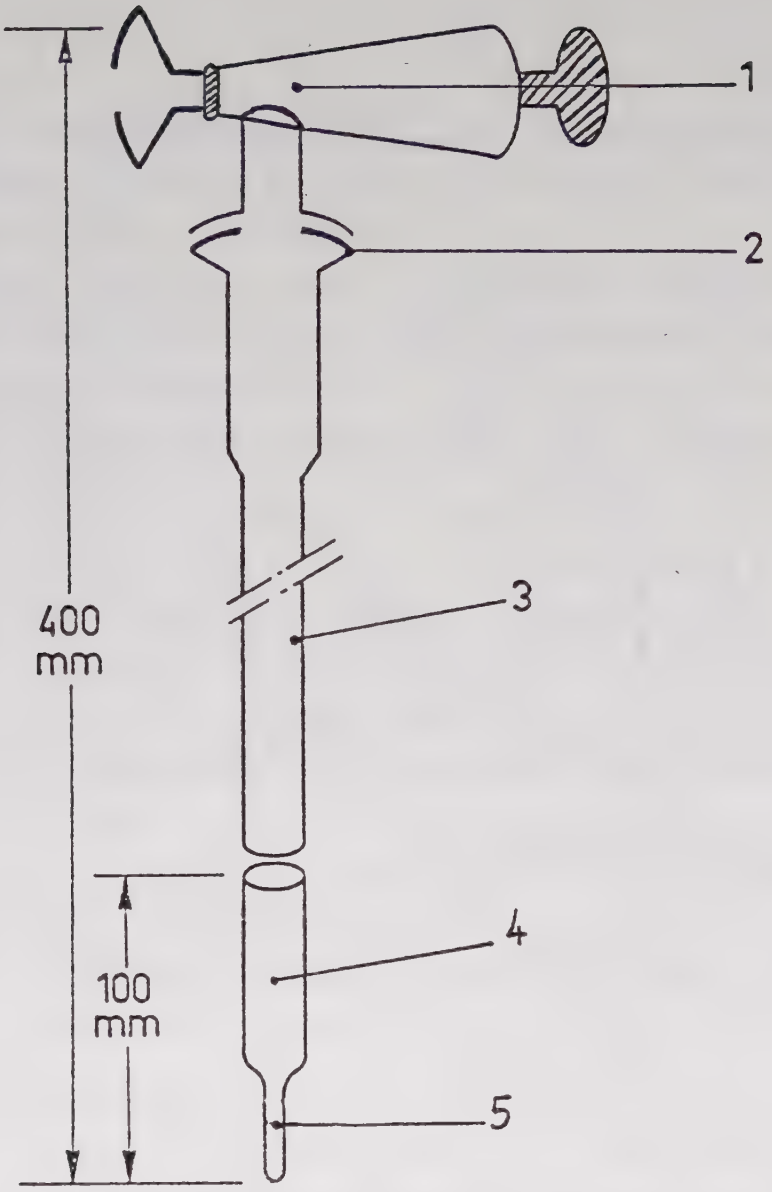


FIGURE I-3

Schéma d'une ampoule de silice utilisée pour la fabrication des monocristaux.

1 - Raccord de mise sous vide.
2 - Rodage sphérique en silice.
3 - Tube de silice où a lieu le scellement.
4 - Tube de silice que l'on remplit de produit brut.
5 - Doigt d'amorce pour éviter la surfusion et amorcer la cristallisation.

Schéma repris de la thèse de F.H. MENTZ (1979) [17]

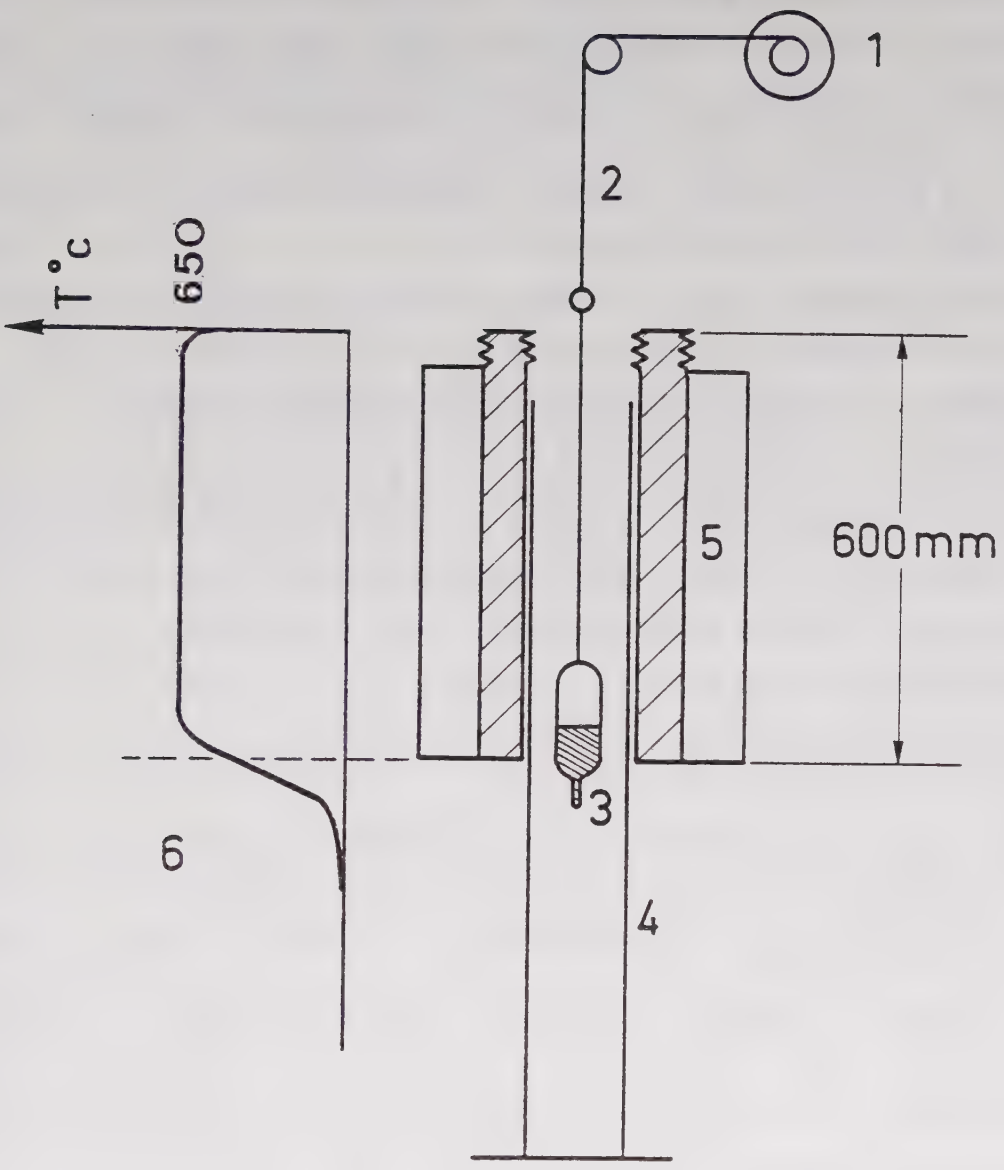


FIGURE I-4

Schéma d'une installation utilisée pour la croissance des monocristaux.

1 - Moteur et poulie : 1 tour par semaine, 1cm par jour.
2 - Fil de tungstène Ø 0,1 mm.
3 - Ampoule de silice suspendue par une tige de silice.
4 - Tube de protection du four.
5 - Four calorifugé et régulé au degré près.
6 - Gradient de température.

Schéma repris de la thèse de F.H. MENTZ (1979) [17]

L'ampoule de silice (voir figure I-3) est remplie dans la chambre à atmosphère contrôlée de poudre $UC\ell_4$ polycristallin broyé. Elle est ensuite scellée après avoir été mise sous vide primaire (10^{-2} torr). Elle est ensuite descendue à la vitesse de 1 cm par 24 heures dans un four présentant une partie isotherme de 50 cm portée à 650°C soit 60°C au dessus du point de fusion de $UC\ell_4$. A la sortie du four l'ampoule est soumise à un gradient de température de l'ordre de 100°C/cm (voir figure I-4). Pendant le refroidissement il se produit un retrait marqué de la masse solidifiée de la paroi de l'ampoule de silice. Cela permet de récupérer facilement le cristal.

L'ampoule de silice est brisée dans la chambre à atmosphère contrôlée. On obtient des monocristaux d'environ 1 cm^3. Ils sont ensuite clivés.

Pour obtenir de fines lamelles en vue de l'étude des spectres d'absorption de $UC\ell_4$ on colle la face clivée sur une lame de silice (araldite AY-103 + durcisseur HY-956) puis on abrase et on polit la deuxième face avec des feuilles de papier émeri dont le grain est de plus en plus fin. Ces monocristaux sont ensuite disposés dans des cellules en silice (de formes diverses selon l'usage que l'on désire en faire) et conservés sous atmosphère inerte, généralement sous hélium puisque la plupart des expériences sont conduites à la température de l'hélium liquide et ceci de façon à assurer un bon contact thermique entre le cristal et son conteneur.

4 - BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LE CHAPITRE I.

[1] : J. MULAK, Z. ZOLNIEREK, Proc 2nd Int. Conf.Elec.Str.Actin. Wroclaw, Poland, page 125 (1976)

[2] : International tables for X-ray crystallography -Kynoch Press - G.B. (1969)

[3] : R.C.L. MOONEY, Acta Cryst. 2, 189 (1949)

[4] : TAKEUCHI, N.OBATA, Nucl. Sci. Abstr. 21, 856 (1967)

[5] : K. MUCKER, G.S. SMITH, Q. JOHNSON, R.E. ELSON, Acta.Cryst. B 25, 2362 (1969)

[6] : D. BROWN, T.L. HALL, P.T. MOSELEY, J. Chem.soc. Dalton Trans. 6, 689 (1973)

[7] : P. CHIOTTI, J.E. FULLER, C.H. DOCK, M.C. JHA, J.of the Less Common Metals 31, 365 (1973)

[8] : S. HUBERT, P. DELAMOYE, S. LEFRANT, M. LEPOSTELLEC, M. HUSSONOIS, J.Sol.State. Chem. 36, 36 (1981)

[9] : C. KHAN MALEK, A. PENEAU, L. GUIBE, P. DELAMOYE, M. HUSSONNOIS à paraître (1981)

[10] : R.W.M. D'EYE, J. Chem.soc. 2764 (1950)

[11] : D.E. SCAIFE, Inorg. Chem, 5, 162 (1960)

[12] : J.T. MASON, M.C. JHA, P. CHIOTTI, J.of the Less Common Metals 34, 143 (1974)

[13] : R. de KOUCHKOVSKY, M.F. Le CLOAREC, P. DELAMOYE, S. HUBERT, Communication à la 10ème journée des actinides STOCHKOLM (1980)

[14] : Nouveau traité de chimie minérale P. PASCAL, tome IX, page 1063, 1070 tome XV 2ème fascicule page 144

[15] : M. GENET, R. CARLIER, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, P. DELAMOYE, R. GUILLAUMONT, rapport interne I.P.N. (1977)

[16] : M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, M. GENET, L. BRILLARD, R. CARLIER, J. Crystal growth, 51, 11 (1981)

[17] : F.H. MENTZ, Thèse de 3ème cycle spécialité Chimie Nucléaire ORSAY (1979)

[18] : R.E. ELSON, S. FRIED, P. SELLERS, W.H. ZACHARIASEN, J. Chem. Soc. 72, 5791 (1950)

[19] : E. STARITZKY, Anal.Chem. 28, 1056 (1956)

[20] : T. YOSHIMURA, C. MIYAKE, S. IMOTO, J.of Nucl.Sci.Tech. 8, 22 (1971)

[21] : J.C. TAYLOR, P.W. WILSON, Acta Cryst. B 29, 1942 (1973)

[22] : J.T. MASON, M.C. JHA, D.M. BAILEY, P. CHIOTTI, J.of the Less Common Metals 35, 331 (1974)

CHAPITRE II

Recherche d'une transition de phase de UCl_4.

Des expériences ont montré que la mise en évidence par diffusion Raman d'une transition de phase sur $ThBr_4$ et $ThCl_4$ est très nette. Compte tenu de ce qu'il est très difficile de mettre en oeuvre la diffraction des rayons X à basse température sur des cristaux très hygroscopiques nous avons donc, dans un premier temps cherché une éventuelle modification de la structure de UCl_4 en étudiant les spectres Raman. Nous verrons dans ce chapitre que cette méthode a échoué mais qu'en faisant appel à la résonance quadripolaire nucléaire on peut conclure à l'existence d'une seule phase pour UCl_4.

1 - Spectroscopie de diffusion Raman.

1.1) Principe de la méthode [1,2].

La diffusion inélastique Raman correspond à un échange d'énergie et de quantité de mouvement entre le rayonnement incident et l'échantillon de matière. Dans ce qui suit on rappelera brièvement le traitement de ce phénomène selon les points de vue classique et quantique.

Le champ électrique du faisceau de lumière incident polarise la matière. En effet, si aux fréquences lumineuses, les noyaux par suite de leur inertie ne suivent pas les variations du champ électrique, les électrons eux les suivent. Les systèmes noyaux-électrons forment donc des dipôles oscillants à la pulsation ω_i de l'onde incidente caractérisée par :

$$\vec{P} = P^o \vec{E} = P^o \vec{E}^i_o \cos (\omega_i t - \vec{k}_i.\vec{r})$$

$\vec{P}$ désignant le moment dipolaire électrique induit, P^o la polarisabilité électronique qui est un tenseur de rang 2 ; $\vec{E}^i_o$ est l'amplitude du vecteur champ électrique de l'onde incidente, k_i étant son vecteur d'onde, ω_i sa pulsation.

Toutefois les noyaux vibrent et la polarisabilité électronique est modifiée par ces vibrations selon :

$$P^o = P_o^e + \Delta P_o \cos (\Omega t - \vec{q}.\vec{r})$$

où P_o^e est la polarisabilité électronique correspondant à la position d'équilibre des noyaux, ΔP_o est la variation de polarisabilité, Ω et $\vec{q}$ étant respectivement la pulsation et le vecteur d'onde correspondant à un mode normal de vibration.

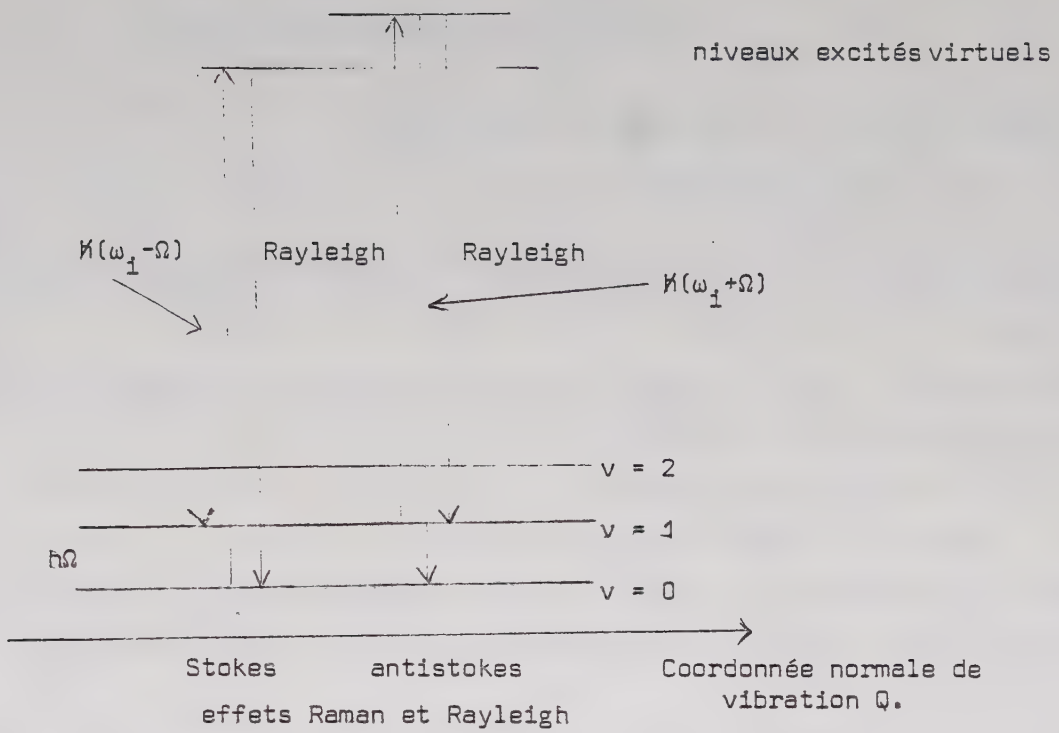
$$\vec{P} = P_o^e \vec{E_o^i} \cos (\omega_i t - \vec{k}_i.\vec{r}) + 1/2\ \Delta P_o \vec{E_o^i} \left\{ \cos \left[(\Omega+\omega_i)t - (\vec{k}_i+\vec{q}).\vec{r} \right] + \cos \left[(\Omega-\omega_i)t - (\vec{k}_i-\vec{q}).\vec{r} \right] \right\}$$

L'expression du dipôle oscillant contient donc un premier terme indiquant l'émission d'un rayonnement sans changement de fréquence ni de vecteur d'onde par rapport au rayonnement incident (effet Rayleigh) et deux termes indiquant l'émission de rayonnements de fréquence et de vecteur d'onde modifiés en raison des vibrations des noyaux (effet Raman). Dans les ondes électromagnétiques réémises par le dipôle on pourra observer, la raie Rayleigh à la fréquence ω_i incidente et, à condition que les règles de sélection le permettent la raie Stokes à basse fréquence : $\omega_i - \Omega$ et la raie antistokes à haute fréquence $\omega_i + \Omega$.

On peut également traiter cette interaction onde-matière par la mécanique quantique en considérant une interaction à trois particules : photon incident, phonon, photon diffusé. En effet, l'interprétation classique si elle est satisfaisante quant aux fréquences trouvées ne reproduit pas les intensités expérimentales alors que la mécanique quantique conduit à des résultats corrects de ce point de vue.

Les schémas traditionnels issus de l'interprétation des solutions du traitement quantique que l'on associe aux effets Rayleigh et Raman sont représentés figure II-1.

Dans son état électronique et vibrationnel fondamental v = 0 le système absorbe un photon d'énergie $\hbar\omega_i$ qui le porte vers un état excité virtuel lequel réémet un photon d'énergie $\hbar(\omega_i-\Omega)$(raie stokes) avec la création d'un phonon Ω ou d'un photon d'énergie $\hbar\omega_i$ (raie Rayleigh). La raie antistokes correspond à l'annihilation d'un phonon Ω et nécessite que pour l'état fondamental l'interaction du photon incident ait lieu avec le système vibrationnel excité v = 1.



effets Raman et Rayleigh

Figure II-1

La raie antistokes est donc moins intense que la raie Stokes par un facteur proportionnel à $e^{-\hbar\Omega/kT}$; cela explique qu'on observe la raie antistokes seulement à haute température. La raie Rayleigh, elle, est très intense car on la retrouve quel que soit le mode de vibration pourvu que la transition initiale envisagée soit permise.

En mécanique quantique l'opérateur moment dipolaire $\hat{P}$ induit qui correspond à une transition entre un état initial ψ_i et un état final ψ_f est proportionnel au champ électrique de l'onde incidente :

$$\langle \psi_f | \hat{P} | \psi_i \rangle = P\, E_o^i$$

Le coefficient de proportionalité définit un tenseur de polarisabilité P du cristal qui est l'analogue de P^o dans la relation classique : $\vec{P} = P^o \vec{E}$.

Nous allons supposer que l'état électronique dans l'état final est le même que l'état électronique initial, c'est-à-dire que la diffusion ne modifie pas les niveaux électroniques. Nous supposerons de plus que la fréquence du champ électrique incident est très inférieure aux fréquences des vibrations électroniques et très supérieure aux fréquences de vibration du cristal.

Sous l'effet des vibrations du réseau cristallin, la polarisabilité électronique du cristal varie et les fluctuations de cette polarisabilité peuvent être décrites en développant les composantes de P : P_{ij} où i et j sont mis pour les coordonnées x,y ou z, en série de Taylor suivant les puissances des déplacements nucléaires par

rapport à leur position d'équilibre exprimée en fonction des coordonnées normales Q_k, soit :

$$P_{ij} = P_{ij}^{(o)} + \sum_k \frac{\partial P_{ij}}{\partial Q_k} \quad \text{au deuxième ordre près.}$$

On peut encore écrire P_{ij} comme somme de deux termes :

$$P_{ij} = P_{ij}^{(o)} + P_{ij}^{(1)}$$

Le terme constant $P_{ij}^{(o)}$ est responsable de la diffusion Rayleigh. Le terme du premier ordre $P_{ij}^{(1)}$ donne lieu à la diffusion Raman à un phonon.

On peut montrer que l'intensité I_S de la raie Stokes et l'intensité I_A de la raie antistokes sont dans le rapport :

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\omega_i + \Omega}{\omega_i - \Omega}\right)^4 \exp(-\hbar\Omega/kT)$$

où Ω est la fréquence du phonon décrit par la coordonnée normale Q, une raie Stokes correspondant à la création d'un phonon, une raie antistokes correspondant à l'annihilation d'un phonon.

En fait tous les modes normaux ne peuvent donner lieu à la diffusion Raman et les radiations diffusées sont différemment polarisées selon l'orientation du cristal par rapport à la radiation excitatrice.

Il faut satisfaire d'abord aux règles de la conservation de l'énergie et de la conservation de la quantité de mouvement du vecteur d'onde du photon incident.

$$(1) \quad E_i = E_d \pm \hbar\Omega$$

$$(2) \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}$$

où E_i représente l'énergie du photon incident, E_d celle du photon diffusé et $\hbar\Omega$ l'énergie du phonon qui par interaction avec les photons a été créé (Stokes) ou annihilé (antistokes) ; $\vec{k}_i$, $\vec{k}_d$ et $\vec{q}$ désignent les vecteurs d'onde de ces photons et phonons respectivement.

Le nombre d'onde de la radiation lumineuse excitatrice est très petit devant le nombre d'onde maximum des phonons de la première zone Brillouin, de l'ordre du millième des dimensions de cette zone, de sorte que l'on peut considérer que la lumière n'interagit pratiquement qu'avec les phonons de vecteur d'onde sensiblement nul. Soit $q = 0$. On considère donc les vibrations principales du cristal qui correspondent à $q = 0$. Il s'ensuit qu'il suffit de considérer seulement pour trouver les modes actifs en Raman le groupe d'orientation correspondant au groupe d'espace du cristal.

On sait que les coordonnées normales des modes propres de vibration du cristal forment une base de représentations irréductibles de D_{4h}. On parle d'un mode actif en Raman si on peut trouver dans les représentations irréductibles engendrées par les composantes du tenseur dérivée de polarisabilité par rapport aux modes propres, $P_{ij}^{(1)}$, des représentations qui coïncident avec celles des modes propres de façon que les relations d'orthogonalité entre les représentations n'annulent pas tous les éléments de matrice correspondant à la diffusion Raman. Pour chaque représentation, le tenseur, dérivée de polarisabilité a une forme bien définie.

1-2 Mesures de la diffusion Raman dans le cas $ThCl_4$, $ThBr_4$ et UCl_4.

Pour les composés qui nous intéressent ici on considérera le groupe ponctuel de D_{4h}^{19}, c'est-à-dire D_{4h}. Les modes de vibration actifs en Raman sont indiqués tableau II-1. On trouve l'expression des tenseurs $P^{(1)}$ dans la littérature [2]. Les tenseurs correspondant aux modes principaux de vibration dans D_{4h} et exprimés dans le système d'axes principaux du cristal sont reproduits dans le tableau II-2. On en déduit les géométries de diffusion qu'il convient d'utiliser pour observer les modes actifs.

Si par exemple on veut étudier le mode de vibration $E_{g,2}$ donnant le tenseur

$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -e & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

il convient de se placer dans une géométrie telle qu'on puisse faire intervenir les éléments non nuls du tenseur c'est-à-dire P_{XZ} ou P_{ZX} en appelant X, Y, Z les axes principaux du cristal. Nous verrons dans la partie expérimentale que la direction d'observation OZ qui a été utilisée pour $ThCl_4$ et $ThBr_4$ est à angle droit de la direction de la radiation incidente OX'.

Si le champ électrique incident $\vec{E}_i$ est polarisé selon OZ et qu'on polarise la radiation diffusée $\vec{E}_j$ selon OX (comme le montre la figure II-3), on observe le spectre de diffusion correspondant à l'élément de tenseur P_{ZX} (figure II-2).

Modes normaux de vibration de MX_4 groupe D_{4h}	Modes optiques à q = 0	Règles de sélection
A_{1g}	2	x^2+y^2, z^2 Raman
A_{2g}	1	inactif
B_{1g}	1	$x^2 - y^2$ Raman
B_{2g}	3	x y Raman
$E_g (E_{g1}, E_{g2})$	4	(yz, xz) Raman
A_{1u}	1	inactif
A_{2u}	2	z IR
B_{1u}	1	inactif
B_{2u}	2	inactif
E_u	3	(x, y) IR

TABLEAU II-1 Modes actifs en Raman dans D_{4h}

$$A_{1g} : \begin{vmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{vmatrix} \qquad B_{1g} : \begin{vmatrix} c & . & . \\ . & -c & . \\ . & . & . \end{vmatrix}$$

$$B_{2g} : \begin{vmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{vmatrix} \qquad E_{g1} : \begin{vmatrix} . & . & . \\ . & . & e \\ . & e & . \end{vmatrix}$$

$$E_{g2} : \begin{vmatrix} . & . & -e \\ . & . & . \\ -e & . & . \end{vmatrix}$$

Tenseurs de polarisabilité correspondant aux modes actifs en diffusion Raman [2]

TABLEAU II-2

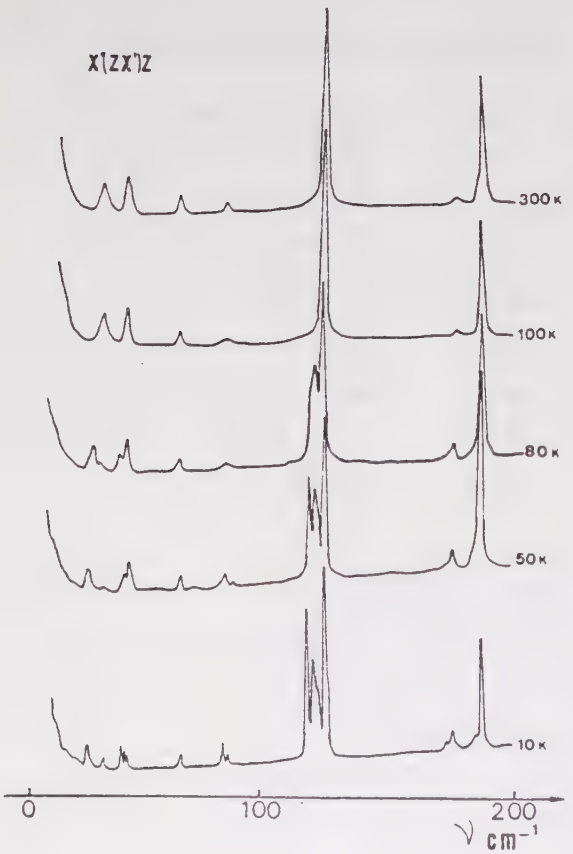


Figure II-2 : Evolution du mode E_g dans $ThBr_4$ en fonction de la température.

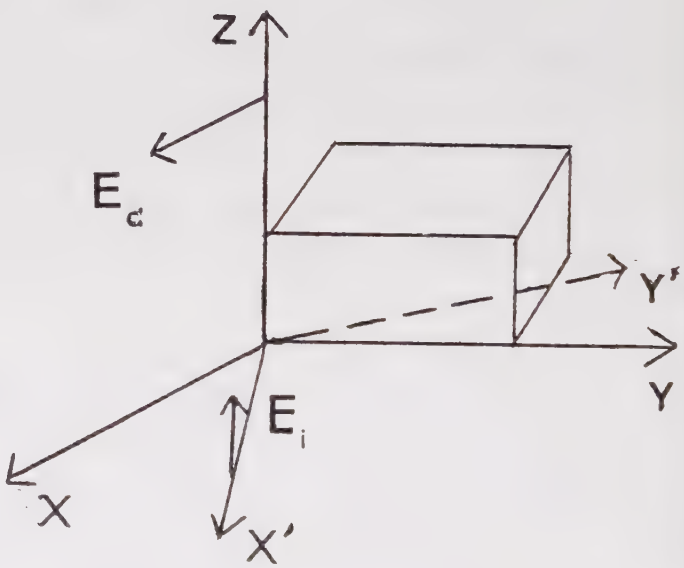


Figure II- 3
géométrie de diffusion pour observer le mode E_g

1-2 - Techniques expérimentales et résultats.

Pour $ThCl_4$ et $ThBr_4$ on sait ([3], figure II 2) qu'en dessous de 70 K pour $ThCl_4$ et en dessous de 92 K pour $ThBr_4$ il apparaît des raies supplémentaires ainsi qu'un mode mou(ou phonon optique instable [2]). L'éclatement de la raie E_g observée à 122 cm^{-1} pour $ThBr_4$ et à 188 cm^{-1} pour $ThCl_4$ à la température ambiante indique bien qu'on a affaire à une transition de phase [3]. Nous avons alors essayé de renouveler ces expériences avec UCl_4.

Pour $ThCl_4$ et $ThBr_4$ la technique utilisée est celle du Raman diffusion classique. En raison de l'opacité de UCl_4 le montage a dû être modifié comme le montrent les figures ci-dessous.

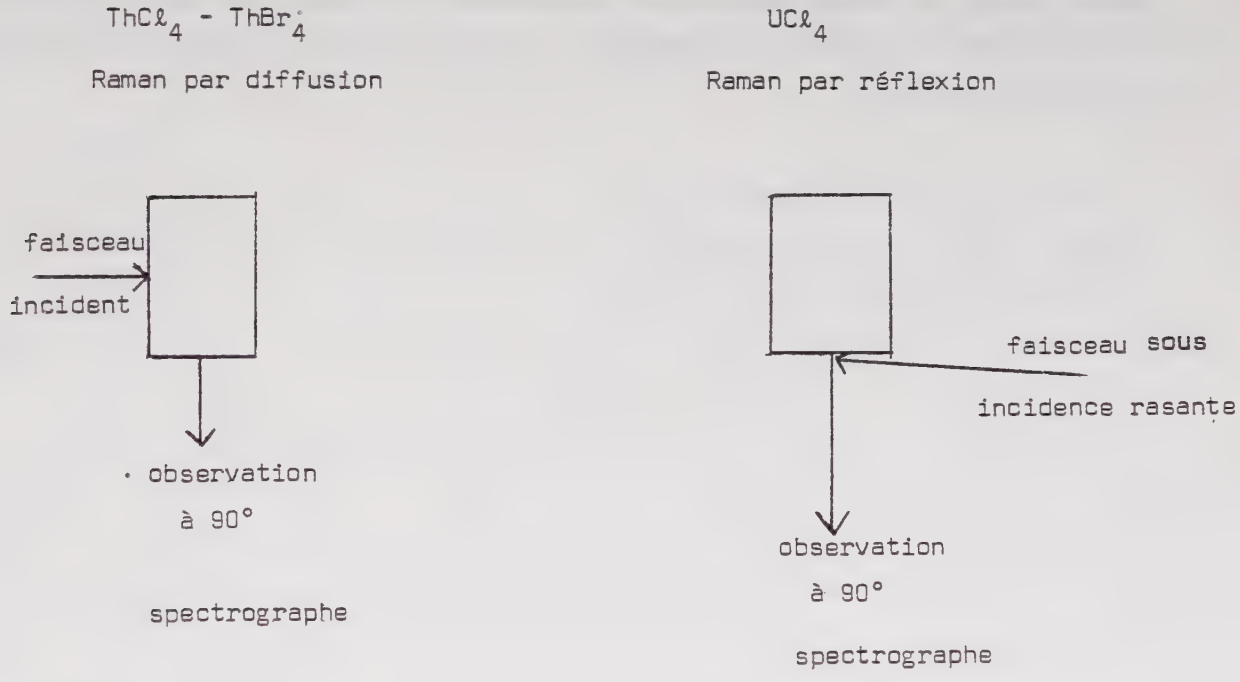


Figure II -4 : montages utilisés pour l'observation des spectres Raman.

Le spectrographe analyse le rayonnement diffusé correspondant à l'élément de tenseur P_{ij} observable dans la géométrie de diffusion adoptée.

L'appareil utilisé est un double monochromateur Jobin-Yvon Raman HG 25 équipé avec des réseaux holographiques et une détection synchrone. Tous les spectres ont été relevés en lumière polarisée. Le faisceau incident provenait d'un laser à argon (raie 5 145 Å) spectro Physics C w. Les expériences à basse température ont été réalisées avec un cryostat à conduction à des températures variant entre 8 et 300 K.

L'opacité du cristal de tétrachlorure d'uranium n'est pas vraiment un problème pour l'observation de modes haute fréquence comme les modes E_g en Raman par réflexion classique. Cependant le cristal de UCl_4 absorbant beaucoup l'état de surface devient très vite mauvais et les pics de diffusion ne se distinguent pas du fond qui ne cesse d'augmenter. Cet accroissement continu du fond peut provenir de l'état de surface mais aussi d'une fluorescence éventuelle du cristal, ou de sa surface. Ce dernier point n'a pas été vérifié.

Après plusieurs essais infructueux concernant UCl_4 nous avons décidé d'utiliser une autre technique peut être plus adaptée à notre problème. Il s'agit de la résonance quadripolaire nucléaire.

2 - Spectrométrie de résonance quadripolaire nucléaire. (R. Q. N.)

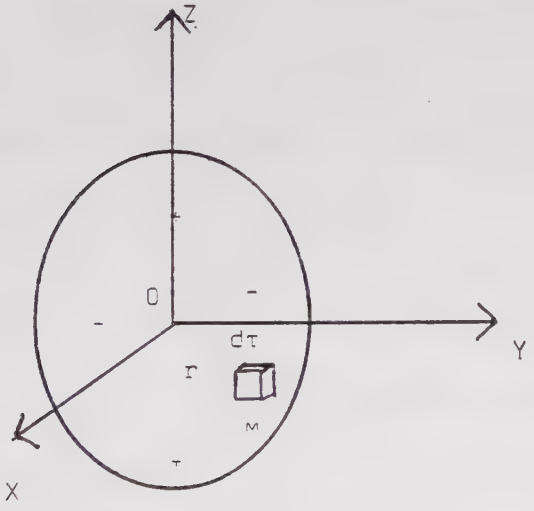
2-1 Principe de la méthode [4,5,6]

Les noyaux de moment de spin $I \geqslant 1$ ont une distribution de charge électrique qui n'a pas la symétrie sphérique. L'écart de la distribution des charges nucléaires vis à vis de la symétrie sphérique est mesuré par le moment quadripolaire du noyau e Q défini par :

$$e\,Q = \int_{\text{Volume nucléaire}} \rho_N \,(3\,z^2 - r^2)\,d\tau$$

où e est la charge du proton, ρ_N la densité de charge nucléaire de l'élément de volume $d\tau$ situé à l'intérieur du noyau à la distance r du centre, z étant la projection de r sur l'axe Oz qui a la direction du moment de spin nucléaire (Fig II-5).

L'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique créé par toutes les charges situées au voisinage de ce noyau, conduit si ce gradient n'est pas nul, à l'apparition de différents niveaux d'énergie quadripolaire.



Un quadrupole vu de l'extérieur peut être assimilé à deux dipôles antiparallèles d'où la présence de quatre charges sur cette figure.

FIGURE II-5 : Quadrupole.

	moment de spin I	abondance isotopique A (%)	moment quadripolaire Q (barn)	intensité relative des raies
^{35}Cl	3/2	75,4	$-8{,}02 \times 10^{-2}$	$\frac{J(^{35}Cl)}{J(^{37}Cl)} = 3{,}89$
^{37}Cl	3/2	24,6	$-6{,}32 \times 10^{-2}$	
^{79}Br	3/2	50,57	0,332	$\frac{J(^{79}Br)}{J(^{81}Br)} = 1{,}224$
^{81}Br	3/2	49,43	0,282	

données concernant les noyaux des isotopes de chlore et de brome

TABLEAU II-3

L'image semi-classique du couplage quadripolaire consiste à assimiler le noyau à deux dipôles électriques opposés comme le montre la figure II-5. Soumis à l'effet d'un gradient de champ électrique, les deux dipôles sont sollicités par des couples de rappel différents. Le noyau a tendance à prendre vis à vis de $\vec{\nabla E}$ une orientation conduisant à une énergie minimum. Mais comme le noyau a un spin non nul, il acquiert un mouvement de précession autour de la direction du gradient de champ électrique (figure II-6) avec une fréquence ν_Q. Par l'intermédiaire de son moment dipolaire magnétique, il est possible de faire intéragir le noyau avec un champ magnétique (figure II-7). Si celui-ci a la fréquence ν_Q il se produit un phénomène de résonance que l'on peut détecter et ainsi on mesure ν_Q fréquence de résonance quadripolaire électrique. Il n'est pas possible d'utiliser un champ électrique pour obtenir la résonance car il devrait être tellement intense qu'il perturberait les cortèges électroniques.

On montrera en se plaçant dans le cadre de la mécanique quantique que les niveaux d'énergie accessibles au noyau dans le gradient de champ électrique sont quantifiés et caractérisés par les valeurs des nombres quantiques M_I, projection du spin I sur Oz. La spectroscopie de R.Q.N. consiste à détecter les transitions induites entre ces niveaux d'énergie typiquement séparés par 10^{-3} cm^{-1}. Les transitions, si elles sont permises, sont induites par une onde électromagnétique d'environ 30 MHz. Leur détection a lieu comme on le verra, par l'intermédiaire du moment dipolaire magnétique associé au noyau plongé dans un champ magnétique extérieur et variable dans le temps qui provoque la transition. L'intensité J de la transition entre deux niveaux i et j dépend de leurs populations respectives, elles-mêmes liées à la valeur du moment quadripolaire Q. L'intensité J est proportionnelle à la différence relative de la population $\frac{\Delta n}{n} \simeq \frac{\Delta E_i^j}{2kT}$ (voir appendice II-1 page 86). Comme ΔE_i^j est petit comparé aux fluctuations d'origine thermique, la différence de population des noyaux entre les niveaux d'énergie quadripolaire est faible. En conséquence le signal est quelquefois difficile à détecter.

Pour trouver l'hamiltonien associé à l'interaction quadripolaire nucléaire il convient d'abord d'expliciter l'interaction électrostatique entre le noyau et son environnement.

L'énergie potentielle d'un élément de volume nucléaire $d\tau$ (voir figure II-5) dans le potentiel électrostatique V(r) résultant des autres charges du réseau aussi bien d'origine électronique que nucléaire, est donnée par :

$$dE = - \rho_N(r)\, d\tau\, V(r)$$

On peut développer le potentiel en série au voisinage de l'origine prise comme centre de masse du noyau selon :

$$V(r) = V_o + \left[x\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_o + y\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_o + z\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_o\right] + \frac{1}{2!}\left[x^2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial x}\right)_o + 2xy\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_o + y^2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial y}\right)_o + 2xz\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}\right)_o + 2yz\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\right)_o + z^2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial z}\right)_o\right]$$

L'énergie totale du noyau peut dont être écrite comme la somme de trois termes :

$$E = -\left[\int \rho_N V_o \, d\tau + \sum_{i=1}^{3} \int q_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_o \rho_N \, d\tau + 1/2 \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} \int q_i q_j \rho_N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_o d\tau\right]$$

où q_i, q_j sont mis pour les coordonnées x, y ou z.

On remarquera que $\int \rho_N \, d\tau = Z$ est la charge du noyau

$\int \rho_N(r) q_i \, d\tau = D_i$ est le moment dipolaire électrique du noyau

et que $\int \rho_N(r) q_i q_j \, d\tau = Q_{ij}$ est le tenseur de moment quadripolaire nucléaire.

Le premier terme représente l'énergie électrostatique du noyau considéré comme une charge ponctuelle donc indépendante de l'orientation du noyau, c'est l'énergie d'interaction dite coulombienne. Le terme D_i est nul si $\rho(\overline{OM}) = \rho(-\overline{OM})$ c'est-à-dire si l'on assimile le noyau à un ellipsoïde de révolution. Le troisième terme, celui qui nous intéresse, est le terme d'interaction quadripolaire qui peut être considéré comme le produit de deux termes :

le tenseur de moment quadripolaire électrique $Q_{ij} = \frac{1}{e}\int q_i q_j \rho_N d\tau$

et le tenseur gradient de champ électrique défini par ses composantes :

$$V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$$

(en fait V_{ij} = - gradient de champ électrique).

Le tenseur gradient de champ électrique est symétrique puisque $V_{ij} = V_{ji}$; il existe donc un système d'axes principaux X, Y, Z tel que le noyau étant situé arbitrairement à l'origine du système, seules les composantes diagonales V_{ii} sont différentes de zéro, les composantes du type V_{ij} étant nulles pour $i \neq j$. On peut ainsi exprimer les composantes V_{ii} dans ce nouveau système d'axes dont on va imposer l'orientation et l'appelation (X, Y, Z) par la convention $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$.

Pour le système d'axes principaux il ne reste donc que les trois composantes principales eV_{XX}, eV_{YY}, eV_{ZZ} pour décrire le gradient de champ électrique.

L'équation de Laplace qui exprime que le champ électrique à l'emplacement du noyau est à flux conservatif car on suppose que la densité électronique ρ_e est nulle à l'intérieur du noyau *, va nous fournir une relation entre les trois composantes :

$$\Delta V = V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 4\pi \rho_e(0) = 0$$

de sorte qu'il est possible de caractériser complètement le gradient de champ électrique par deux paramètres :

$eq = eV_{ZZ}$ = composante principale maximum du tenseur gradient de champ électrique

et $\eta = \dfrac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$ = paramètre d'asymétrie

Le paramètre d'asymétrie η représente l'écart à la symétrie axiale du gradient de champ électrique. Un paramètre d'asymétrie nul indique un gradient de champ électrique de révolution autour de l'axe Z. C'est donc par rapport à cet axe Z que l'on définit les diverses orientations du quadrupole que représente le noyau.

L'expression de l'énergie dans le système d'axes principaux est la suivante :

$$E = -\frac{e^2}{2} (V_{XX}Q_{XX} + V_{YY}Q_{YY} + V_{ZZ}Q_{ZZ})$$

On va utiliser un artifice mathématique pour remplacer Q par un tenseur de trace nulle.

---

* Supposer que la densité électronique à l'intérieur du noyau est nulle ne change pas la suite du raisonnement puisque en fait les électrons qui pénètrent dans le noyau donnent lieu à une distribution sphérique : il en résulte un décalage en énergie en valeur absolue des niveaux d'énergie quadripolaire mais on ne s'intéresse qu'aux différences d'énergie entre niveaux qui correspondent à l'énergie électromagnétique absorbée.

Appelons S la trace du tenseur $\hat{Q}$: $S = Q_{XX} + Q_{YY} + Q_{ZZ}$.

Si on remplace $\hat{Q}$ par un opérateur $\hat{Q}'$ d'éléments diagonaux : $Q'_{XX} = Q_{XX} - S/3$, $Q'_{YY} = Q_{YY} - S/3$ et $Q'_{ZZ} = Q_{ZZ} - S/3$, donc de trace $Q'_{XX} + Q'_{YY} + Q'_{ZZ}$ nulle : l'énergie n'est pas modifiée. Vérifions-le :

$$E' = -\frac{e^2}{2}\left(V_{XX}(Q_{XX} - S/3) + V_{YY}(Q_{YY} - S/3) + V_{ZZ}(Q_{ZZ} - S/3)\right)$$

soit $$E' = -\frac{e^2}{2}\left(V_{XX}Q_{XX} + V_{YY}Q_{YY} + V_{ZZ}Q_{ZZ}\right) + \frac{e^2}{2} \times \frac{S}{3}(V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ})$$

Donc : $E' = E$ puisque $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ (équation de Laplace)

On va donc pouvoir exprimer les composantes du tenseur de rang 2 de trace nulle Q'_{ij} à l'aide des composantes de spin I_X, I_Y, I_Z à la place des coordonnées q_i, q_j mises pour x, y, z (voir appendice II-2).

L'expression de Q'_{ij} en fonction des coordonnées est :

$$Q'_{ij} = \left\{\int q_i q_j \hat{\rho}_N(r)\, d\tau - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\int q_i^2 \hat{\rho}_N(r)\, d\tau\right\}$$

où $\hat{\rho}_N$ est l'équivalent quantique de la densité de charge nucléaire. Puisque seuls les protons sont chargés $\hat{\rho}_N(r) = e\sum_{\ell=1}^{3}\delta(r - r_\ell)$ où r_ℓ est la distance du proton ℓ à l'origine prise au centre de masse du noyau et Z le numéro atomique du noyau ;

$\delta(r - r_\ell)$ est nul pour $r \neq r_\ell$ et égal à 1 pour $r = r_\ell$; d'autre part :

$$\sum_{i=1}^{3}\int q_i^2 \rho_N(r)\, d\tau = \int (x^2 + y^2 + z^2)\rho_N(r)\, d\tau = \int r^2 \rho_N(r)\, d\tau$$

Donc Q'_{ij} s'écrit :

$$Q'_{ij} = e\sum_{\ell=1}^{Z}\int\left(q_i q_j - \frac{S_{ij} r^2}{3}\right)\delta(r - r_\ell)\, d\tau$$

ce qui se simplifie en :

$$Q'_{ij} = e\sum_{\ell=1}^{Z}\left\{q_i q_j - S_{ij}\frac{r_\ell^2}{3}\right\}$$

On peut alors (voir appendice II-2) écrire Q'_{ij} en fonction de I_i, I_j et I^2 :

$$Q'_{ij} = C\left\{\frac{I_i I_j + I_j I_i}{2} - \frac{S_{ij} I^2}{3}\right\}$$

on détermine la constante de proportionalité C en écrivant que la valeur observable de $\hat{Q}'_{ZZ}$ dans l'état caractérisé par (I, M_I = I) est égale à la valeur classique du moment quadripolaire eQ soit :

$$\langle II|C\left\{I_Z^2 - \frac{I^2}{3}\right\}|II\rangle = eQ$$

soit $$C\left(I^2 - \frac{I(I+1)}{3}\right) = \frac{C}{3} I(2I-1) = eQ$$

d'où $$C = 3\frac{eQ}{I(2I-1)}$$

Il s'ensuit $$\hat{Q}_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)}\left(3\frac{I_iI_j + I_jI_i}{2} - \delta_{ij}I^2\right)$$

L'hamiltonien d'interaction quadripolaire prend donc la forme suivante dans le système d'axes principaux :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6}\frac{eQ}{I(2I-1)}\left[(3I_Z^2 - I^2)V_{ZZ} + (3I_X^2 - I^2)V_{XX} + (3I_Y^2 - I^2)V_{YY}\right]$$

Soit en tenant compte de l'écriture du gradient de champ électrique dans le système d'axes principaux :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)}\left[3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2)\right]$$

que l'on peut transformer en introduisant :

$$I_+ = I_X + iI_Y \quad \text{et} \quad I_- = I_X - iI_Y \quad \text{en :}$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)}\left[2I_Z^2 - \left(\frac{I_+I_- + I_-I_+}{2}\right) + \eta\left(\frac{I_+^2 + I_-^2}{2}\right)\right]$$

Dans le cas de I = 3/2 et $\eta \neq 0$ qui est celui auquel on aura affaire comme on le verra, les niveaux d'énergie permis sont les valeurs propres de la matrice correspondant à $\mathcal{H}_Q$ construite sur la base des fonctions de spins nucléaires. Les règles de calcul sur les éléments de matrice correspondants sont les suivantes :

$$\langle IM_I|I_Z|IM'_I\rangle = M_I\,\delta_{M_IM'_I}$$

$$\langle IM_I|I_\pm|IM'_I\rangle = \left\{(I \pm M_I)(I \pm M_I+1)\right\}^{1/2}\delta_{M_I \pm 1, M'_I}$$

d'où $$\langle IM_I|(I_+)^2|I\,M'_I\rangle = \langle IM_I|I_+\,I_+|IM'_I\rangle$$

$$\neq 0 \text{ si } M'_I = M_I + 2$$

de même $\langle I\ M_I | (I_-)^2 | I\ M'_I \rangle \neq 0$ si $M'_I = M_I - 2$

et $\langle I\ M_I | I_+ I_- + I_- I_+ | I\ M'_I \rangle \neq 0$ si $M'_I = M_I$

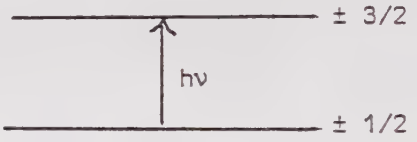
Le déterminant formé par les éléments de matrice de $\mathcal{H}_Q$ est :

$$\begin{array}{c|cccc|} M_I = 3/2 & 3A & \eta\sqrt{3}A & 0 & 0 \\ -1/2 & \eta\sqrt{3}A & -3A & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & -3A & \eta\sqrt{3}A \\ -3/2 & 0 & 0 & \eta\sqrt{3}A & 3A \\ & M_I = 3/2 & -1/2 & 1/2 & -3/2 \end{array} = 0 \text{ avec } A = \frac{e^2Qq}{4}$$

$\mathcal{H}_Q - EI$ conduit à $E = \pm 3A\ (1 + \eta^2/3)^{1/2}$

La fréquence de résonance correspondant à la transition entre les deux niveaux d'énergie possibles $M_I = \pm 3/2$ et $M_I = \pm 1/2$ est donc donnée par :

$$h\nu = \frac{e^2Qq}{2}\left(1 + \eta^2/3\right)^{1/2}$$



on a vu que les transitions sont induites par l'intermédiaire d'un champ magnétique oscillant. Les moments de transition dipolaire magnétique sont données par $\langle IM_I | \hat{\mu} | IM'_I \rangle$. $\hat{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire magnétique dont les composantes sont $\gamma\hbar I_X$, $\gamma\hbar I_Y$, $\gamma\hbar I_Z$ où γ est le rapport gyromagnétique $\gamma = \mu/I\hbar$. On peut encore l'écrire sous forme de tenseur $\gamma\hbar I_o$, $\gamma\hbar I_+$ et $\gamma\hbar I_-$ où $I_o = I_Z$, $I_+ = I_X + iI_Y$, $I_- = I_X - iI_Y$.

Les règles de sélection sont donc $\Delta M_I = 0, \pm 1$ et par conséquent les transitions entre états nucléaires $\pm 1/2$ et $\pm 3/2$ de $\Delta M_I = \pm 1$ sont décelables en principe par la spectroscopie hertzienne classique mettant en jeu un champ magnétique radiofréquence.

On remarque de plus que la transition correspondant à $\Delta M_I = 0$ n'est pas mesurable puisque d'énergie nulle et que donc seules produisent des transitions les composantes du champ magnétique perpendiculaires à la direction principale maximum du gradient de champ électrique.
Il est clair que la connaissance de l'énergie de transition ne conduit pas toujours à la mesure simultanée de Q et η. Le cas envisagé ci-dessus le prouve. Pour ce, il conviendrait d'appliquer un champ magnétique (effet Zeeman) qui lèverait la dégénérescence des niveaux.
Toutefois la simple connaissance de la fréquence de résonance permet d'obtenir des indications sur le nombre de sites cristallins des échantillons, même en travaillant sur des poudres. En effet, les atomes résonnants lorsqu'ils ne sont pas équivalents, c'est-à-dire qu'ils ne se correspondent pas dans des opérations de symétrie, vont être situés dans des gradients de champ électrique différents. Ils vont donc résonner à des fréquences différentes. Le spectre de R. Q. N. comprend un nombre de raies égal au nombre d'atomes cristallographiquement inéquivalents ceci pour chaque isotope.
Si une transition de phase se produit , le spectre R. Q. N. est modifié.
Si un changement discontinu intervient dans le réseau cristallin étudié en fonction de la température T, le gradient de champ électrique va brutalement changer et cela se traduira par une discontinuité dans la variation de la fréquence de résonance en fonction de T. On aura alors une transition de phase du premier ordre. En revanche s'il n'y a pas de discontinuité dans les dimensions de la maille cristalline mais seulement un changement de symétrie, la fréquence de résonance traduira la transition de phase par un point anguleux sur la courbe représentant la fréquence en fonction de la température et peut être aura-t-on également une structure à plusieurs composantes. Ces modifications caractérisent une transition de phase du deuxième ordre.

On notera que la variation de la fréquence en fonction de la température dépend des mouvements moléculaires et des vibrations du réseau.

On voit donc que la R. Q. N. est une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude des transitions de phase quand l'échantillon étudié contient des noyaux qui possèdent un moment quadripolaire non nul d'abondance isotopique suffisante et qui sont soumis à un gradient de champ électrique non nul.

2-2) Mesure de la fréquence de résonance dans le cas de UCl_4, $ThCl_4$ et $ThBr_4$, dispositifs expérimentaux.

Le chlore et le brome ont chacun deux isotopes de spin 3/2 : ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br et ^{81}Br (tableau III-3), les isotopes de thorium : $^{232}_{90}Th$ et d'uranium : $^{238}_{92}U$ de structure nucléaire du type Z pair, A pair ont un spin nucléaire nul. Le nucléide $^{235}_{92}U$ a un spin égal à 7/2 mais sa très faible abondance isotopique (0,71 %) dans l'uranium ne permet pas sa détection en R.Q.N. dans les conditions usuelles. Dans les halogénures qui nous intéressent l'environnement des noyaux halogènes ne possède pas de symétrie de révolution notamment autour de la direction de liaison X-M. En conséquence le tenseur gradient de champ électrique présente un paramètre d'asymétrie η non nul.

Dans ce qui nous intéresse, I = 3/2, il n'existe que deux niveaux d'énergie R.Q.N. et la mesure expérimentale de la fréquence de transition entre eux ne permet donc pas d'atteindre simultanément les paramètres eq et η du gradient de champ électrique.

Les domaines de fréquence de résonance des isotopes du chlore et du brome (le moment quadripolaire du chlore, 7.10^{-2} est 4 à 5 fois inférieur à celui du brome : 0,31) et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour les mesurer diffèrent.

Pour $ThCl_4$ et UCl_4 nous avons utilisé un spectromètre à onde continue de type Robinson qui fonctionne à basse fréquence (vers 6 MHz). Il s'agit d'un oscillateur entretenu dont le principe de fonctionnement peut-être compris en examinant la figure II-8. L'échantillon à étudier est placé dans une bobine et est soumis à l'influence du champ magnétique radiofréquence produit par la bobine. Quand la fréquence d'oscillation correspond à la fréquence de transition entre les niveaux nucléaires, l'échantillon absorbe de l'énergie électromagnétique et la tension aux bornes du circuit oscillant diminue. C'est ce signal que l'on détecte. Dans le cas où l'on emploi la modulation de fréquence, on enregistre la raie dérivée de la raie d'absorption. Pour UCl_4 et $ThCl_4$ nous voyons donc qu'on utilise l'effet d'absorption d'énergie par l'échantillon qui se produit à la résonance.

Pour $ThBr_4$ qui résonne à plus haute fréquence (vers 50 MHz), nous avons utilisé un spectromètre à superréaction qui met à profit l'effet d'induction nucléaire produit à la résonance. On sait qu'en résonance magnétique nucléaire les impulsions magnétiques radiofréquences entraînent une rotation de l'aimantation macroscopique $\vec{M}$ et que cette dernière s'écarte de sa position $\vec{M}_o$ de repos suivant la direction Oz qui est celle de H_o ; la composante $\vec{M}_h$ de M dans le plan xOy précesse autour de Oz et induit une force électromotrice radiofréquence, radiofréquence à la fréquence $\omega_o = \gamma H_o$ (γ rapport gyromagnétique égal à $\mu/I\hbar$) dans une bobine réceptrice b, placée dans le xOy. (Figure II-6-7).

En R.Q.N., il n'y a pas de moment magnétique macroscopique, $\vec{M}$, puisque le couplage quadripolaire fait intervenir I_Z^2 et non I_Z ; cependant le calcul de l'évolution des populations des niveaux quadripolaires à la suite d'une impulsion radiofréquence, $2\ H_1$ appliquée suivant OX montre que la composante M_x de l'aimantation n'est pas nulle et que c'est elle qui donne naissance aux signaux de précession libre ou d'écho observés avec les méthodes d'impulsion.

Dans un spectromètre à superréaction, l'oscillation radiofréquence fonctionne dans un mode tel que l'oscillation croisse très vite et bloque le circuit d'entretien par la charge rapide d'un condensateur. Après quoi l'oscillation décroît progressivement sous l'influence de l'amortissement propre du circuit oscillant pendant que le condensateur se décharge et le gain du circuit d'entretien reprend une valeur permettant l'établissement d'une nouvelle oscillation. Celle-ci peut être amorcée par le résidu de la tension radiofréquence de l'oscillation précédente (régime cohérent) ou par le bruit de fond du circuit oscillant (régime incohérent) si l'oscillation précédente a été fortement amortie avant que le condensateur ne soit déchargé. Dans le mode cohérent on conçoit que le résidu de l'oscillation précédente puisse être perturbé par le signal radiofréquence d'induction nucléaire et que le fonctionnement de l'oscillateur à superréaction soit sensible à la présence d'un tel signal. Le découpage de la tension haute fréquence par le fonctionnement en superréaction se traduit par l'existence d'un spectre de Fourier dont chacune des composantes est susceptible d'exciter la résonance quand est remplie la condition :

$$\Omega_{r.f.} + n\ \omega_{découpage} = \Omega_{quadripolaire}$$

direction de la composante principale
maximum du gradient de champ électrique

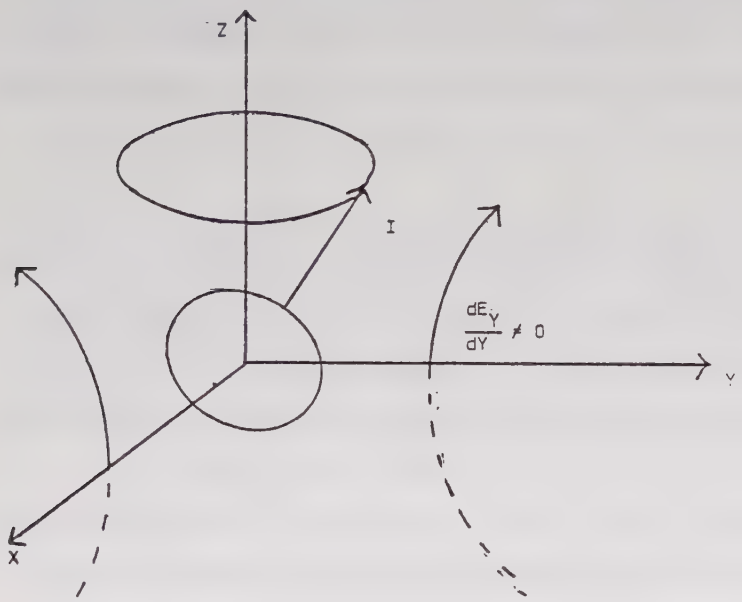


FIGURE II-6 Précession du noyau autour de l'axe principal du gradient de champ électrique

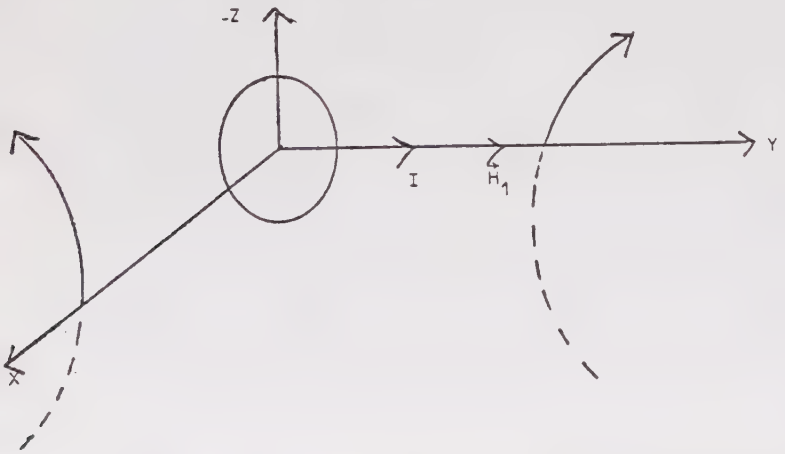


FIGURE II-7 Réorientation du noyau par application d'un champ magnétique radiofréquence $\vec{H}$

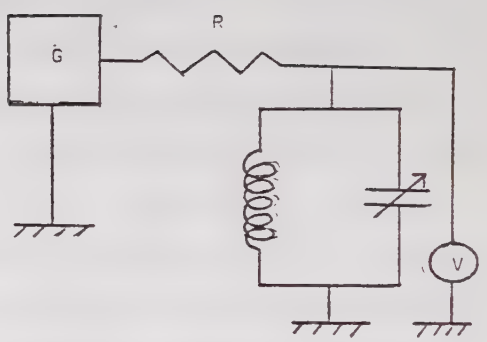


FIGURE II-8 Spectrographe à onde continue.

La résonance apparaît alors sous la forme d'un spectre de raies. Ces satellites de la raie principale rendent difficile l'interprétation des spectres à plusieurs composantes.

La mesure de la fréquence de résonance est réalisée avec le spectromètre à onde continue en utilisant un fréquencemètre numérique et un marqueur qui trace des tops sur l'enregistrement toutes les fois que la fréquence, au cours du balayage, augmente de 1 kHz. Dans le cas du spectromètre à superréaction il convient d'abord d'identifier la composante centrale du spectre de superréaction. On arrête ensuite le balayage quand le spectromètre est calé sur la raie et on détermine à l'aide d'un générateur haute fréquence (H.F.) calibré avec un fréquencemètre, la fréquence du spectromètre.

La précision des mesures de fréquence est d'une fraction de kilohertz en ce qui concerne le spectromètre à onde continue et de quelques kilohertz pour le spectromètre à superréaction.

Les différents spectromètres que nous avons utilisés, à onde continue ou superréaction sont ceux de l'Institut d'Electronique fondamentale d'Orsay.

L'obtention des températures différentes de l'ambiante au niveau de l'échantillon placé dans une cavité de cuivre est réalisée de trois façons différentes.

1) régulation de température à l'aide d'un pont (Haake T.P. 25) équipé d'une sonde à résistance de platine par une résistance chauffante ou par projection d'azote liquide. La température de la cavité est connue par la valeur affichée sur le pont et par l'indication de trois thermocouples placés dans la cavité.

2) les températures légèrement inférieures à 77 K sont obtenues en provoquant par pompage l'évaporation de l'azote liquide. Une régulation de la pression permet de stabiliser la température. On atteint ainsi le point triple de l'azote (63,15 mm Hg).

3) la température de 4,2 K est obtenue par immersion dans un bain d'hélium liquide contenu dans un dewar isolé de la température ambiante par un bain d'azote liquide.

Les températures intermédiaires entre 4,2 K et 77 K ont été obtenues dans le cas de UCl_4, au cours du réchauffement de l'ensemble échantillon et porte échantillon après évaporation de l'hélium. C'est pourquoi les résultats des mesures sont présentés en fonction du temps et non en fonction de la température.

Les échantillons étudiés sont conservés à l'abri de l'air dans des tubes de silice sous environ 200 mm d'hélium.

2.3) Résultats expérimentaux et discussion.

- résultats déjà acquis.

La R.Q.N. des halogènes dans UCl_4 [7], $ThCl_4$ [8] et $ThBr_4$ [6,9] déjà signalée dans la littérature ne semble pas avoir fait l'objet d'études détaillées. Les spectres de R.Q.N. de UCl_4 et de $ThCl_4$ ont été obtenues à la température ambiante et à la température de l'azote liquide. Une raie de résonance de ^{35}Cl a été signalée pour ces deux halogénures, ce qui laisse prévoir l'existence d'un site cristallographique unique aussi bien à l'ambiante qu'à 77 K. Pour $ThCl_4$ cela est conforme à ce que l'on sait de sa température de transition de phase.

Pour $ThBr_4$ Carter [6] et Kravchenko et al. [9] ont observé respectivement 5 et 4 raies à température ambiante (tableau II-4) et 5 raies à la température de l'azote liquide alors que la structure de cet halogénure n'en laisse prévoir qu'une à la température ambiante.

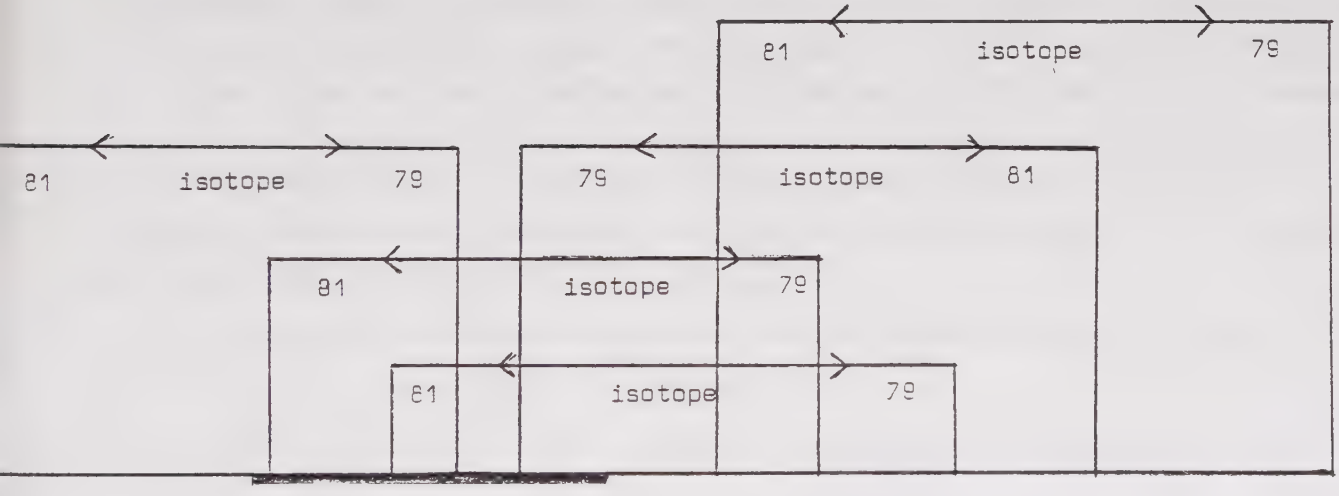
$ThBr_4$.

L'étude de la résonance à la température ambiante d'un monocristal de β $ThBr_4$ montre l'existence d'une raie à 49,142 MHz qui est attribuable à l'isotope ^{79}Br. La raie de résonance de l'isotope ^{81}Br a également été observée à 41,060 MHz. Aucune autre raie n'a été détectée dans la gamme 46-52 MHz qui recouvre pratiquement les raies signalées par Carter et Kravchenko (voir figure II-9).

	UCl_4 R. Q. N. ^{35}Cl		$ThCl_4$ R. Q. N. ^{35}Cl		$ThBr_4$ R. Q. N. ^{79}Br		
auteurs	Carlson	notre travail	Raddoch	notre travail	Kravchenko	Carter	notre travail
fréquences à l'ambiante		6,160	5,9199	5,921		49,15	49,142
					55,24	55,30	
					57,56	57,65	
					60,09	60,12	
					64,14	64,13	
fréquences à 77 K	6,24±0,03	6,205	5,9181	5,918	49,47	49,47	49,308
					55,25	55,27	49,564
					58,16	58,18	
					61,28	61,30	
					64,73	64,77	
référence	7	11	8	11	9	6	11

Fréquences de R. Q. N. en MHz rapportées dans la littérature avec nos mesures aux mêmes températures.

TABLEAU II-4



Zone explorée à l'occasion de notre travail

FIGURE - II. 9 : Fréquences trouvées par Carter et Kravchenko à l'ambiante.

Des essais complémentaires effectués sur un échantillon en poudre brut de synthèse, sur un échantillon ayant séjourné à l'air, donc hydraté, sur un échantillon pulvérulent commercial (Laboratoire K et K- U.S.A.) et sur un échantillon en petits grains obtenus par sublimation ont tous montré la résonance à 49,142 MHz pour ^{79}Br. Cependant la raie est plus ou moins intense (dans un rapport 1 à 10) selon que le produit est plus ou moins bien cristallisé, plus ou moins large selon que le produit est plus ou moins pur. Aucune autre raie n'a été observée.

Les études de diffraction de rayons X effectuées parallèlement sur les échantillons ont montré qu'il s'agissait chaque fois d'échantillons $ThBr_4$ sous la forme β ou bien d'une forme β hydratée pour l'échantillon ayant séjourné à l'air. Les résonances identiques obtenues par deux auteurs indépendants et sur deux spectromètres de type différent : supperréaction (Carter) et pulsé (Kravchenko), doivent être dûes à une variété allotropique qui ne s'est pas manifestée dans les échantillons que nous avons examinés, ou bien à des formes hydratées de $ThBr_4$ que nous n'avons pas reproduites. Les échantillons de Carter sont commerciaux (Cerac - U.S.A.) et ceux de Kravchenko concernent un produit obtenu à partir du thorium métal selon le procédé décrit dans la référence [10]. Le produit utilisé par Kravchenko a ensuite été purifié par sublimation.

A la température de 77 K nous avons observé deux raies voisines à 49,308 et à 49,564 MHz. L'étude systématique des signaux R.Q.N. en fonction de la température entre 63,15 K et 33 K montre bien l'existence de la transition de phase que subit $ThBr_4$ à 96,5 K (figure II-10 et 11). On constate un dédoublement de la fréquence de résonance, sans discontinuité de celle-ci et un changement important de la pente $\frac{d\nu_Q}{dt}$. Cela confirme bien l'observation de la transition décelée par spectroscopie Raman à 92 K [3]. La différence de température constatée par les deux méthodes n'a pas reçu à ce jour d'explication. La mesure obtenue en R.Q.N. est estimée à 96,5 ± 1 K. Enfin, on peut affirmer que cette transition est du type second ordre.

β-$ThCl_4$.

Pour des raisons de difficultés expérimentales il n'a pas été possible de fabriquer de gros échantillons de $ThCl_4$ monocristallins. Nous avons donc travaillé sur un échantillon polycristallin. Ce composé isomorphe de β-$ThBr_4$ à la température ambiante présente une seule raie R.Q.N. pour l'isotope ^{35}Cl du chlore étudié à la température ambiante (5,921 MHz) et à celle de l'azote liquide (5,918 MHz). La transition de phase [3,11] est observée en pompant sur l'azote liquide à 70 ± 1 K. (voir figure II-12).

Pour cet halogénure, les signaux sont beauxoup moins intenses que pour β $ThBr_4$. Cela est dû à ce que la fréquence de résonance de $ThCl_4$ huit fois plus faible que celle de $ThBr_4$ correspond à une différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie quadripolaire de β $ThCl_4$ et β $ThBr_4$ huit fois plus faible et donc à une différence relative de popualtion des spins nucléaires environ huit fois plus faible. (Voir annexe II-1).

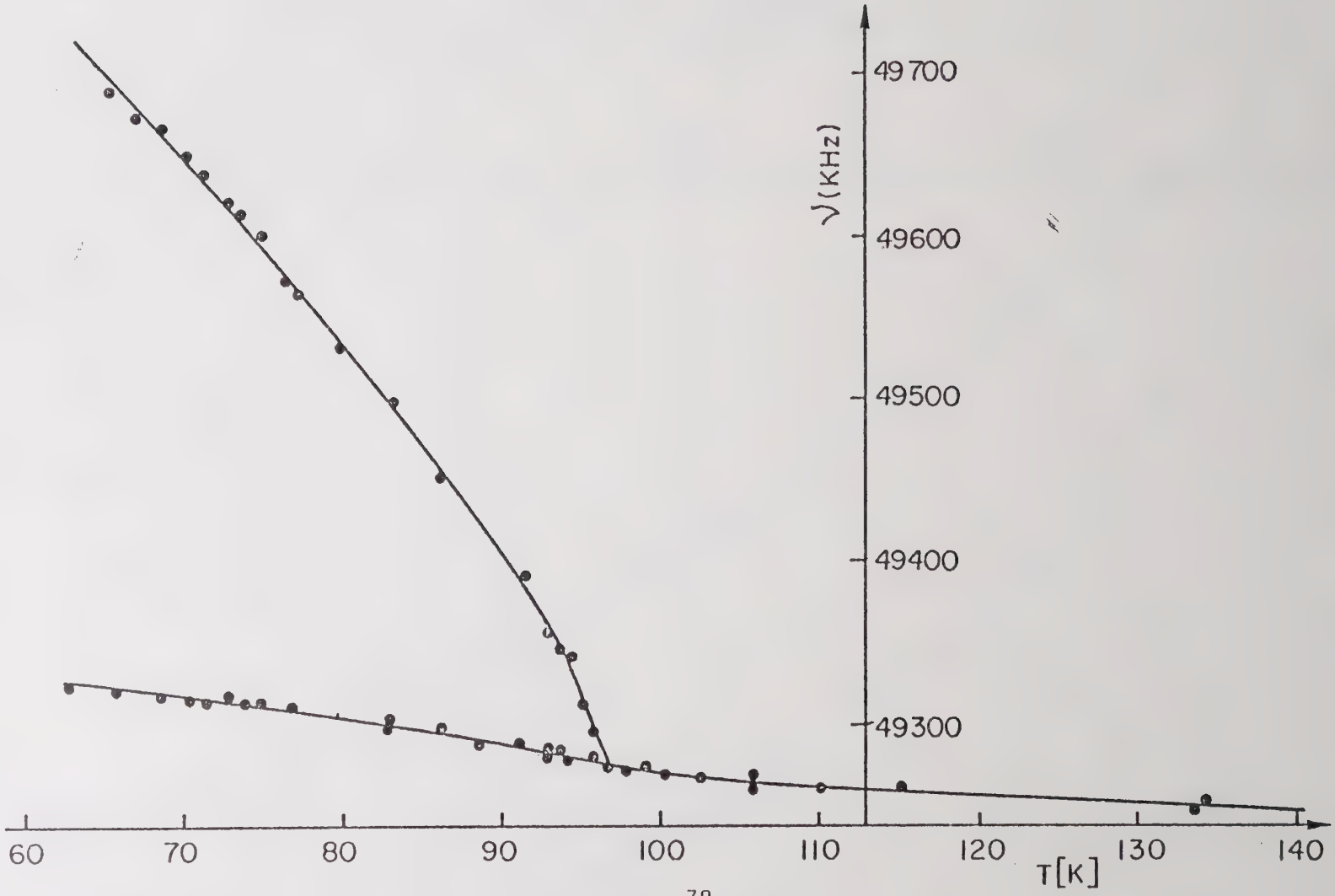
On remarquera que la pente $\frac{d\nu_Q}{dT}$ pour $ThCl_4$ est très faible entre 77 K et la température ambiante puisque l'écart n'est plus que de 2,5 kHz alors qu'il est de 120 kHz pour $ThBr_4$. Ce qui, ramené à la fréquence de résonance de $ThCl_4$ par la relation $\frac{d\nu}{dT} \times \frac{Q^{35}Cl}{Q^{79}Br}$ puisque $\frac{d\nu_Q}{dT}$ est proportionnel à Q, (Tableau II-3) donne 15 kHz soit 6 fois plus.

$\underline{UCl_4}$. Dans ce composé isomorphe de β $ThBr_4$ et β $ThCl_4$ à la température ambiante, ^{35}Cl résonne à 6,160 MHz à la température ambiante et il est possible d'observer la résonance correspondante du chlore 37 à 4,854 MHz. A la température de l'azote liquide de ν_Q^{35} est égale à 6,205 MHz. Les signaux d'une largeur de 2,5 kHz sont bien visibles. A la température de l'hélium liquide une seule raie est observée à 6,230 MHz et la prospection systématique du domaine de fréquence 5,004 à 6,692 MHz n'a pas permis de déceler des siganux autres que les signaux parasites du spectromètre, trop larges (en comparaison avec 2,5 kHz) pour être assimilés à une raie de R.Q.N. dans ce composé. Nous avons réalisé une première série d'expériences avec un échantillon de UCl_4 cristallisé selon la méthode de Bridgman contenu dans un tube de silice scéllé sous vide. Il a été possible de suivre en fonction du temps d'évolution de la fréquence du signal de R.Q.N. de ^{35}Cl lors du réchauffement spontané du porte-échantillon et de l'échantillon après évaporation de l'hélium tout en notant la valeur de la résistance de platine fixée au porte-échantillon.

Les résultats sont reportés sur la figure II-13. On constate en examinant les figures II-11-12 qui correspondent à une première expérience l'existence d'un point anguleux sur la courbe ν(t) quinze heures après le début du réchauffement lorsque la température de la résistance de platine varie régulièrement en fonction du temps au même moment. Ces indications laissent penser à l'existence d'une transition de phase à une température approximative de 45 K mais il fallait en vérifier la reproductibilité. Nous avons donc recommencé l'expérience avec des petits cristaux de UCl_4 scellés dans un tube de pyrex sous 160 mm d'hélium pour assurer une meilleure conductibilité thermique (Figure II-14).

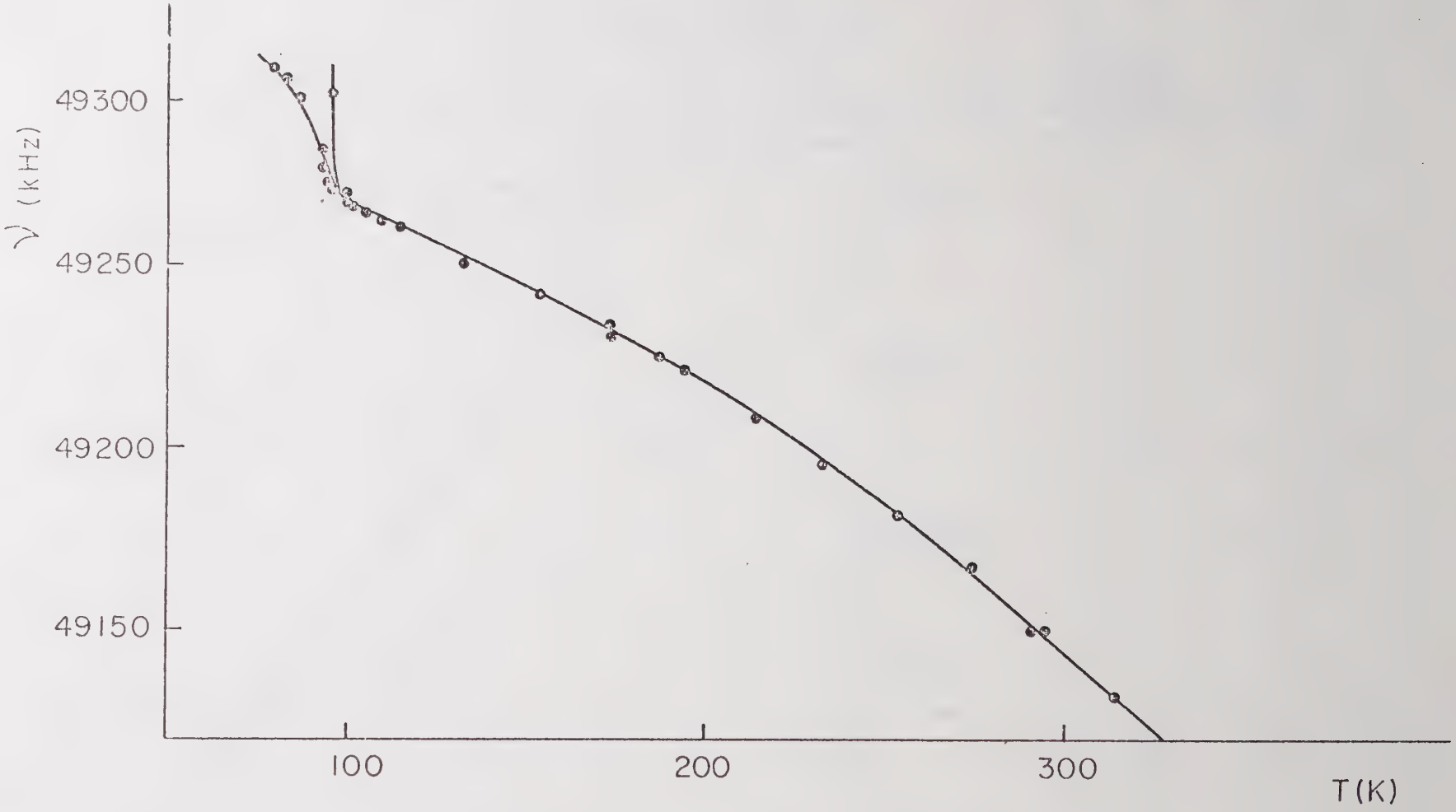
Lors de cette seconde expérience nous avons notamment fait des enregistrements très rapprochés (toutes les 4 minutes) pour tenter de voir si on observait le dédoublement de la raie. Nous n'avons observé aucun dédoublement et n'avons pas non plus reproduit le point anguleux. En conséquence il semble que UCl_4 ne présente pas de transition de phase.

Nous avons pu constater que les signaux de UCl_4 sont plus intenses que ceux de $ThCl_4$ qui présente une raie dans le même domaine de fréquence. Cela est vraisemblablement dû à un degré de cristallisation moins bon dans le cas de $ThCl_4$.



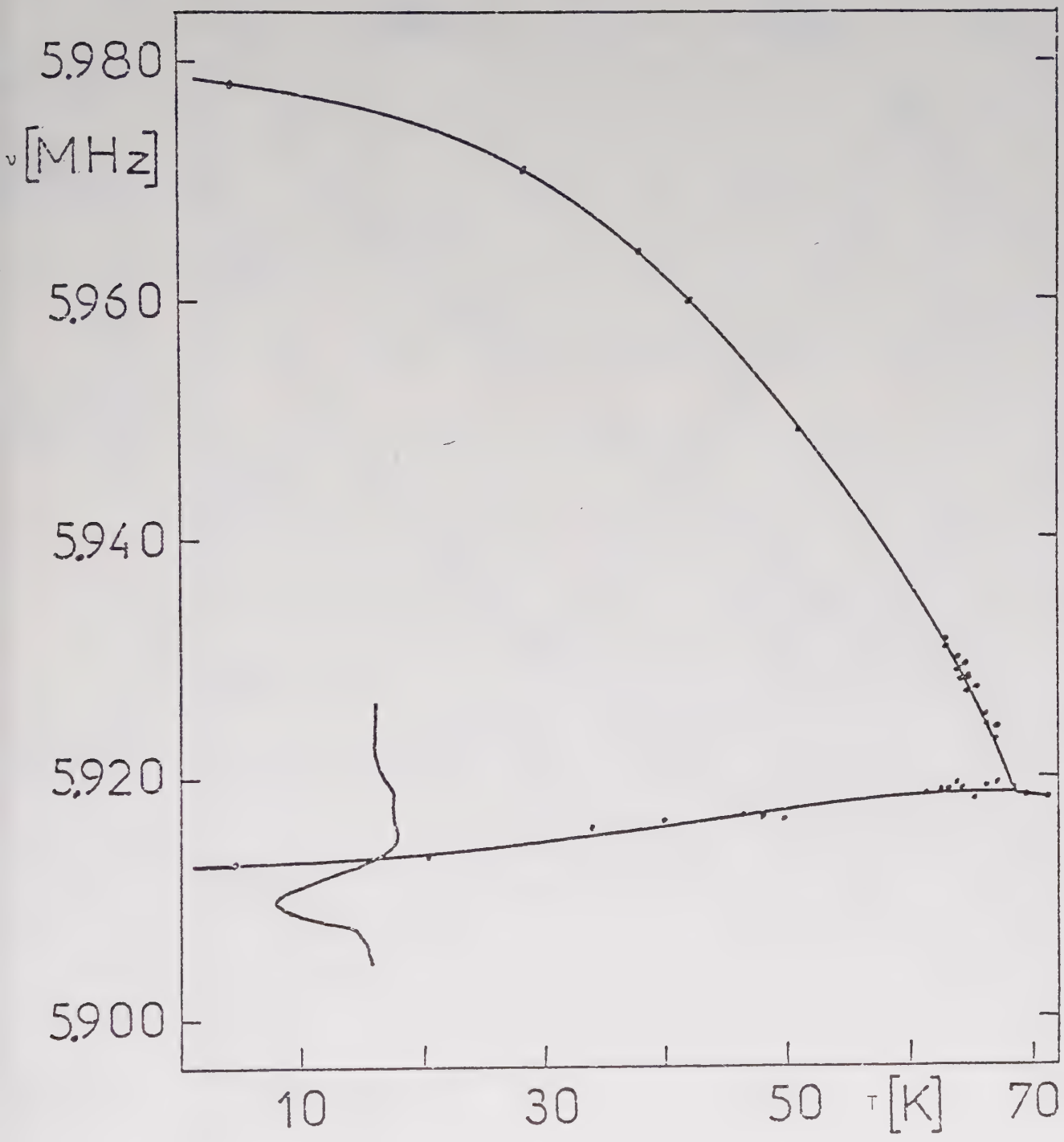
R.Q.N. de ^{79}Br dans $ThBr_4$

Figure II-10



R. Q. N. de ^{79}Br dans $ThBr_4$

FIGURE II-11



R. Q. N. de ^{35}Cl dans $ThCl_4$

FIGURE II-12

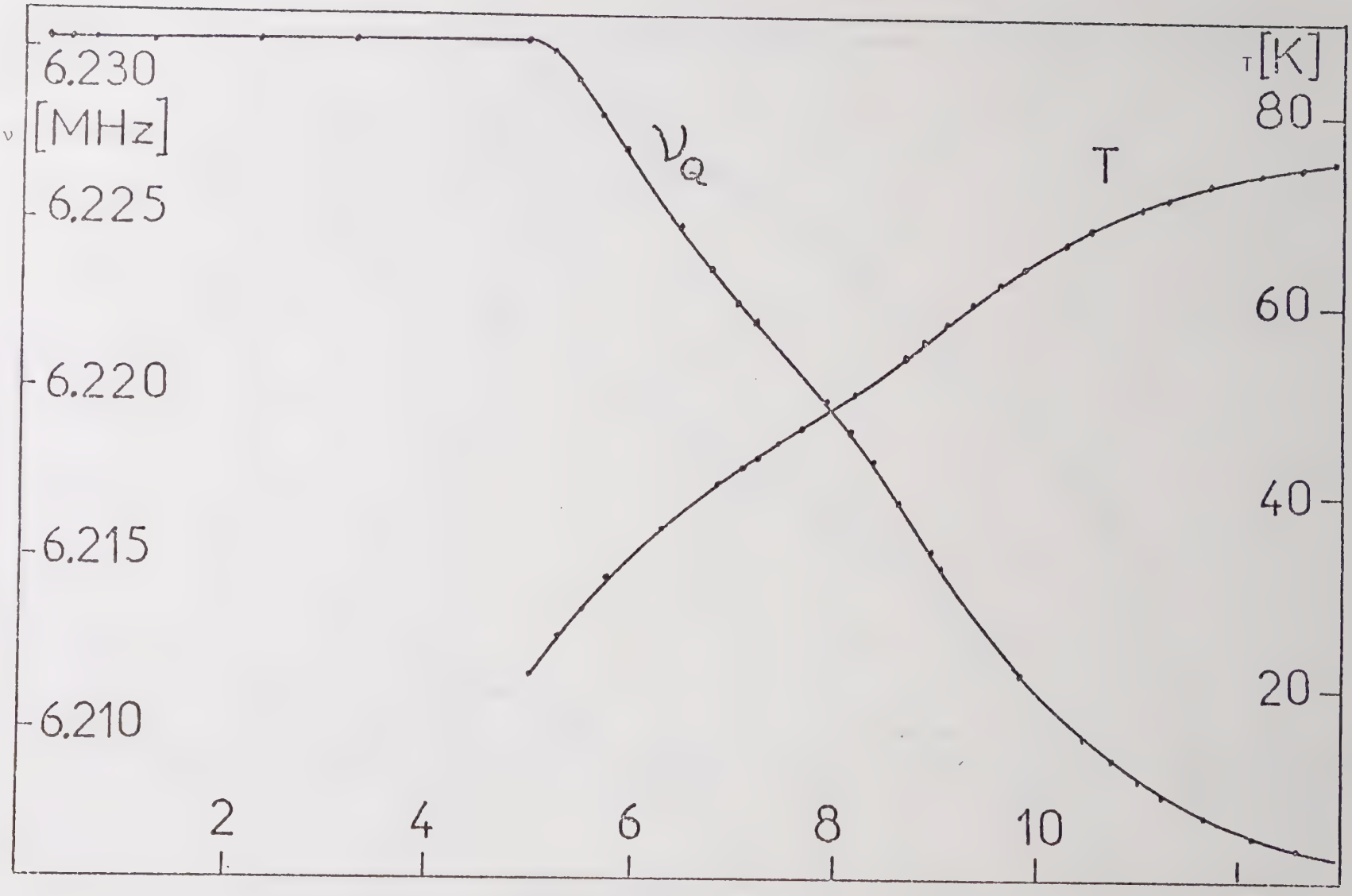


Figure II-13 : R.Q.N. de $^{35}C\ell$ de $UC\ell_4$ de 4,2 K à 77 K(1)

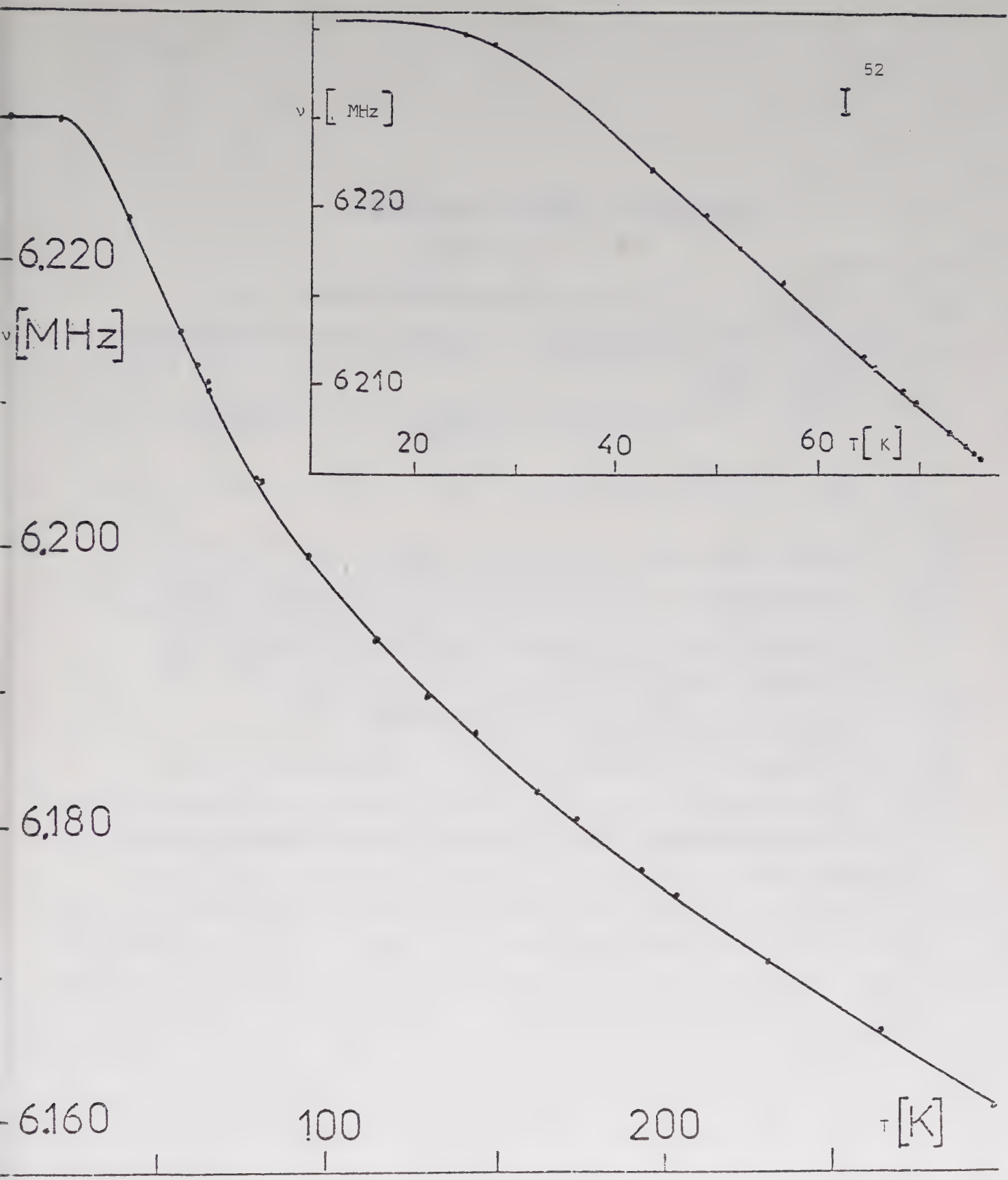


Figure II-14 : R.Q.N. de ^{35}Cl de UCl_4

de 4,2 K à 77 K (2)

4) BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LE CHAPITRE II

Diffusion Raman.

[1] : A.M. QUITTET, Thèse d'Etat spécialité Sciences Physiques (1978).

[2] : H. POULET et J.P. MATHIEU "Spectres de vibration et symétrie des cristaux" (GORDON et BREACH).

[3] : S. HUBERT, P. DELAMOYE, S. LEFRANT, M. LEPOSTELLEC, M. HUSSONNOIS; J.SOL.State.Chem. 36, 36 (1981)

Spectrométrie R.Q.N.

[4] : L. GUIBE, cours de D.E.A. électronique fondamentale option magnétisme.

[5] : J. COUSSEAU. Méthodes et techniques. Actualité chimique sept. (1976).

[6] : J.C. CARTER , Thèse Ph. D. Université de Warwick (Angleterre) (1975).

[7] : E.H. CARLSON, Physics Letters 29 A, 11, 636 (1969).

[8] : A.H. REDDOCH, J. Chem. Phys. , 35, 3, 1085 (1961).

[9] : E.A. KRAVCHENKO ; O.M. IVANOVO, E.G. II'in : Russ J. Inorg. Chem. 20, 9, 1416 (1975)

[10] : G. DRAUER "Handbook of preparative inorganic chemistry"(traduit en russe Moscou 1956)

[11] : C. KHAN MALEK, L. GUIBE, P. DELAMOYE, M. HUSSONNOIS, communication à la 10è journée des actinides Stokholm (1980).

CHAPITRE III

Propriétés optiques de UCl_4.

La spectroscopie optique d'absorption à basse température permet d'accéder à un ensemble de paramètres caractérisant les interactions ion-ligand dont nous allons rappeler la signification. Nous ferons également quelques rappels théoriques nécessaires à la compréhension de l'interprétation des spectres.

1) Rappels théoriques concernant l'ion U^{4+} en symétrie D_{2d} dans $ThBr_4$ - $ThCl_4$ - UCl_4 (1, 2, 3).

Les niveaux d'énergie de l'ion U^{4+} dans un cristal sont issus des niveaux d'énergie de l'ion libre. Ceux-ci sont caractérisés avec une à partir des valeurs propres $E(J)$ et des fonctions propres $|J,M_J>$ d'un hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i - \sum_{i=1}^{n}\frac{Z^* e^2}{r_i}}_{H_0} + \underbrace{\sum_{i>j}^{n}\sum_{j=1}^{n-1}\frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_{RI}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n}\xi(r_i)\hat{l}_i.\hat{s}_i}_{H_{SO}}$$

où n est le nombre d'électrons 5f, 2 dans le cas qui nous concerne, et $\xi(r_i)$, la constante de couplage spin-orbite, fonction de r_i qu'il est inutile d'expliciter ici.

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons 5f et le deuxième terme l'interaction électrostatique des électrons 5f avec le noyau perçu par ces électrons comme portant la charge Z^* car les autres sous-couches de U^{4+} sont fermées et jouent le rôle d'écran. Les derniers termes H_{RI} et H_{SO} qui représentent respectivement la répulsion interélectronique et l'interaction spin-orbite lèvent la dégénérescence des niveaux dûs à H_0. Pour les électrons 5f ces deux termes perturbateurs sont du même ordre de grandeur. On est dans le cas du couplage intermédiaire où pour trouver $E(J)$ et $|J,M_J>$ il convient de diagonaliser la matrice associée à $\hat{H}_{RI} + \hat{H}_{SO}$ sur la base des déterminants de Slater qui caractérisent la dégénérescence de la configuration $5f^2$.

Les fonctions d'onde $|J,M_J>$ de l'ion libre s'écrivent comme des combinaisons linéaires de fonctions d'onde monoélectroniques $|\ell,m>$

$$\text{avec } |\ell,m> = R_{5f}(r_i)\ Y_\ell^m\ \sigma_i(m_s) \quad \text{avec } \ell = 3 \text{ et } -3 \leq m \leq +3$$

Les valeurs de l'énergie des états peuvent être exprimées à l'aide d'intégrales de Slater de la forme :

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{5f}^2(r_i)\ R_{5f}^2(r_j)\ r_i^2\ r_j^2\ dr_i\ dr_j,\ k = 0,2,4,6$$

où $r_<$ est la plus petite des distances r_i et $r_>$ est la plus grande des distances r_i et des intégrales de couplage spin orbite monoélectronique

$$\xi_{5f}/\hbar^2 = \int_0^\infty R_{5f}^2\ \xi(r)\ r^2 dr$$

F^2, F^4, F^6 et ξ_{5f} sont traités comme des paramètres qui sont ajustés aux niveaux d'énergie expérimentaux. La valeur F^0 ne peut être atteinte à partir des coordonnées spectroscopiques. Il existe également des interactions entre la configuration 5f et les configurations supérieures et ceci nous amène à introduire les paramètres α, β et γ pour tenir compte des interactions. Kathie Rajnak [7] a donné une estimation des valeurs de ces paramètres pour U^{4+} dans $ThBr_4$ à l'aide de considérations théoriques et par comparaison avec les valeurs correspondantes des éléments 5f. Les estimations qu'elle obtient sont consignées dans le tableau III-1.

A température ambiante la symétrie de U^{4+} en substitution de Th^{4+} dans les halogénures $ThBr_4$ et $ThC\ell_4$ et dans $UC\ell_4$ est D_{2d}. Nous admettrons qu'à basse température la symétrie de U^{4+} peut encore être décrite par ce groupe de symétrie.

Le nouvel hamiltonien $\mathcal{H}$ donnant les caractéristiques des niveaux d'énergie susceptibles d'être atteints par les électrons 5f commutera avec les opérations de symétrie de D_{2d} et les fonctions d'onde des nouveaux états Γ seront bases des représentations irréductibles de ce groupe (tableau III-3).

Pour construire cet hamiltonien on se place dans le cadre de la théorie du champ cristallin qui consiste à réduire l'influence des ligands "chloro" ou "bromo" de U^{4+} à un potentiel électrostatique dû à un ensemble de charges négatives ponctuelles situées à leur emplacement. L'interaction de ce potentiel avec les n électrons 5f est exprimée par l'hamiltonien de champ cristallin :

$$\hat{H}_{cc} = \sum_{k,q} B_q^k\ C_q^k$$

$41\,000 < F^2 < 45\,000$

$F^4/F^2 \sim 0{,}80 - 0{,}82$

$F^6/F^2 \sim 0{,}57$

$\zeta \sim 1770$

$\alpha \sim 21$

$\beta \sim -600$

$\gamma \sim 700$

Tableau III-1 : Prévisions pour U^{4+} en cm^{-1}

d'après K. Rajnak [7]

Remarque : les valeurs théoriques données ici ont été prévues avant la connaissance de l'article de J.F. Wyart, V. Kaufman, S. Sugar. Phys. Scrip. vol 22, 389, 1980.
Les nouvelles valeurs donnent des rapports F^4/F^2 et F^6/F^2 un peu plus grands en meilleur accord avec ceux que nous avons trouvés.

D_{2d} notation de Bethe	Mulliken	E	$2\,S_4$	C_2	$2\,C_2'$	$2\,\sigma_d$		
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1	Rz	
Γ_3	B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
Γ_4	B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
Γ_5	E	2	0	-2	0	0	(Rx, Ry)	
							(x,y)	(xz, yz)

Tableau III-2 : table des caractères et représentations irréductibles de D_{2d}

états de l'ion libre	états après action de $\hat{H}_{cc}$
$^1S_0$	Γ_1
$^3P_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
$^1I_6$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$
$^3P_1$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$
$^1G_4$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
$^1D_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
$^3P_0$	Γ_1
$^3H_6$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$
$^3F_4$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
$^3F_3$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
$^3H_5$	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$
$^3F_2$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
$^3H_4$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$

Eclatement des états de l'ion libre sous l'effet du champ cristallin en symétrie D_{2d}

Tableau III 3

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
S	1	-1	1	-1	
μ	0	0	2	2	± 1

Tableau III 4 : Nombres quantiques de champ cristallin pour les représentations irréductibles de D_{2d}.

où C_k^q est mis pour $\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_k^q$ et les B_q^k représentent un ensemble de paramètres ajustables aux données expérimentales.

On montre dans l'appendice II-2 que $\hat{H}_{cc}$ se réduit pour U^{4+} dans D_{2d} à :

$$\hat{H}_{cc} = B_0^0 C_0^0 + B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4(C_4^4 + C_{-4}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6)$$

En conséquence le nouvel hamiltonien est $\mathcal{H} + H_{cc}$. On ne tient pas compte du terme $B_0^0 C_0^0$ totalement symétrique car il ne peut pas provoquer d'éclatement des niveaux d'énergie. Il est seulement responsable d'un décalage d'une même quantité de tous les niveaux à l'intérieur de la configuration $5f^2$. Donc, même s'il s'avérait qu'il corresponde au plus grand des termes du développement on le négligera puisque la spectroscopie optique ne donne des informations que sur les différences d'énergie entre niveaux.

Il convient donc pour trouver les énergies des niveaux dits Γ caractérisés par leur représentation irréductible Γ dans D_{2d} et les fonctions d'onde correspondantes qu'on nommera $|\Gamma>$, de diagonaliser la matrice des trois hamiltoniens perturbateurs agissant simultanément, construite sur la base des fonctions $|J,M_J>$.

Le tableau III-3 montre l'éclatement des états de l'ion libre sous l'effet du champ cristallin de symétrie D_{2d}. On peut aussi introduire deux nombres quantiques nouveaux pour caractériser ces états : il s'agit du nombre quantique du champ cristallin μ et du nombre quantique additionnel S (voir appendice III-2) que nous avons reportés tableau III-4. Nous verrons leur utilité par la suite.

2 - Probabilité de transition et intensité.

On s'attend a priori à deux types de transitions entre états Γ : des transitions de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. On ne s'intéressera qu'aux transitions dipolaires électriques car les spectres optiques de U^{4+} dans les halogénures $ThBr_4$, $ThCl_4$ ou UCl_4 sont identiques qu'on les relève avec une polarisation α c'est-à-dire avec une onde incidente telle que son champ électrique associé $\vec{E}$ soit perpendiculaire à l'axe S_4 et son champ magnétique associé à $\vec{B}$ soit perpendiculaire à l'axe S_4, ou avec une polarisation σ pour laquelle $\vec{E}$ est perpendiculaire à S_4 et $\vec{H}$ est parallèle à S_4. (voir figure III-1).

On peut montrer que les transitions dipolaires électriques à l'intérieur d'une même configuration sont interdites même dans l'ion libre. On les observe pourtant expérimentalement dans le cristal. Ce paradoxe apparent peut être expliqué comme suit. Dans l'hamiltonien du champ cristallin $\hat{H}_{cc}$ tous les termes du développement en harmoniques sphériques sont caractérisés par une valeur de k pair. Cette condition "k pair" provient du fait que l'on s'est limité pour écrire que l'énergie des états Γ est réelle à travailler à l'intérieur de la configuration $5f^2$. Elle ne provient pas des seules considérations concernant la symétrie de U^{4+}. Autrement dit cette condition n'est pas dictée comme c'est souvent le cas par l'existence d'un centre d'inversion. Cela signifie qu'il existe dans notre cas des termes impairs dans le développement du champ cristallin, mais qu'en première approximation on considère que les différences d'énergie entre états Γ sont interprétables sans faire appel à des configurations autres que $5f^2$, grâce à l'existence des termes pairs du champ cristallin. Toutefois, les radiations absorbées bien qu'elles donnent des renseignements sur ces termes pairs, n'ont lieu que par l'intermédiaire des termes impairs du champ cristallin qui permettent un mélange de configurations de parités opposées, ce qui assure une probabilité de transition dipolaire électrique non nulle. C'est là un point délicat qu'il fallait souligner.

En fait le mélange des fonctions d'onde de parité différente n'est pas seulement produit par les termes impairs du champ cristallin. Il peut tout aussi bien être la conséquence des vibrations de symétrie impaire qui se produisent à l'intérieur du cristal, mais on n'a plus alors affaire à des transitions purement électronique. Nous nous limitons seulement à étudier les transitions dipolaires électriques "pures". Elles sont permises si le moment de transition dipolaire électrique induit $\mu = \langle \Gamma' | \hat{\mu} | \Gamma \rangle$ qui leur est associé n'est pas nul, $\hat{\mu}$ étant l'opérateur moment dipolaire électrique $\hat{\mu} = \sum_{i=1}^{2} e\, r_i$ que l'on peut considérer ici comme simplement défini par les 2 électrons 5f et 2 protons. Ses composantes μ_x et μ_y sont bases de la représentation irréductible Γ_5 de D_{2d} et la composante μ_z de Γ_4

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	X
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1
Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_2
Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_5	Γ_3
Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_5	Γ_4
Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_5	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4$	Γ_5

tableau III 5 _ table de multiplication de D_{2d}

	μ =	0	0	2	2	± 1
μ	états	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
0	Γ_1				$E_{//}$	$E_{\perp}$
0	Γ_2			$E_{//}$		$E_{\perp}$
2	Γ_3		$E_{//}$			$E_{\perp}$
2	Γ_4	$E_{//}$				$E_{\perp}$
± 1	Γ_5	$E_{\perp}$	$E_{\perp}$	$E_{\perp}$	$E_{\perp}$	$E_{//}$

tableau III 6 _ règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques.

$E_{//}$ correspond à un spectre π

$E_{\perp}$ à un spectre σ ou α

Les éléments de matrice $\langle \Gamma' | \hat{\mu} | \Gamma \rangle$ sont non nuls si le produit des représentations qui sont associées aux fonctions et opérateur, à savoir $\Gamma' \times \begin{cases} \Gamma_5 \\ \Gamma_4 \end{cases} \times \Gamma$, contient la représentation totalement symétrique Γ_1. On s'aide pour cela de la table de multiplication D_{2d} (tableau III-5). On obtient ainsi les diverses polarisations permises. $E_{//}$ désigne les spectres π donc les éléments du type $\langle \Gamma' | \hat{\mu}_z | \Gamma \rangle$ et $E_{\perp}$ les spectres α ou σ correspondant aux éléments de matrice $\langle \Gamma' | \hat{\mu_x}$ ou $\hat{\mu_y} | \Gamma \rangle$.

On a ainsi le tableau III-6. Nous avons aussi reproduit les nombres quantiques de champ cristallin auxquels les états caractérisés par les représentations irréductibles de D_{2d} correspondent.

Nous avons donc maintenant réuni les éléments nous permettant d'avancer dans la compréhension et l'interprétation des données expérimentales.

3) Techniques expérimentales et résultats.

Nous avons relevé dans le visible et l'infrarouge (300 nm à 2,5 µ) et à différentes températures entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide des spectres optiques d'absorption de U^{4+} dans UCl_4, $ThCl_4$ et $ThBr_4$. Les expériences à basse température ont été réalisées avec un cryostat à circulation d'hélium. Les spectres de U^{4+} dans $ThCl_4$ et $ThBr_4$ ont été relevés sur des cristaux de quelques millimètres d'épaisseur. Le clivage de ces cristaux a été effectué de façon que le champ électrique incident soit parallèle à l'axe d'ordre 4 ($E_{//}$; spectre π : voir figure III-1) ou bien de façon que le champ électrique lui soit perpendiculaire ($E_{\perp}$; spectre α ou σ voir figure II-1). Quant à UCl_4, en raison de son opacité les spectres ont été relevés sur des cristaux de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur collés sur une plaque de silice. Nous n'avons pas travaillé sur des cristaux orientés de UCl_4. Par conséquent, les spectres sont polarisés σ + π et sont naturellement plus fournis que des spectres σ ou π purs.

Les publications les plus récentes concernant UCl_4 sont celles de Mac Laughlin (1962) [8] et de Hecht et Gruber (1974) [9,10] qui ont respectivement relevé et interprété le spectre visible à la température de l'hélium liquide et le spectre visible infrarouge proche et lointain à la température de 84 K. Quant à U^{4+} dans $ThBr_4$, des études concernant les spectres optiques ont déjà été réalisées au laboratoire [11,12].

4) Interprétation des spectres.

L'examen de l'ensemble des spectres que nous avons obtenus montre qu'ils présentent de grandes analogies et qu'il existe un décalage presque systématique entre les massifs d'absorption lorsque l'environnement de U^{4+} change de nature.

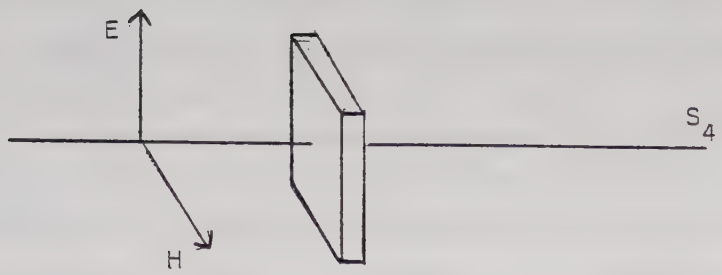
L'interprétation des spectres de U^{4+} dans $ThCl_4$ et UCl_4 que nous avons obtenus a été conduite à partir de résultats déjà acquis au laboratoire concernant U^{4+} dans $ThBr_4$. Nous allons rappeler ceux qui nous intéressent directement.

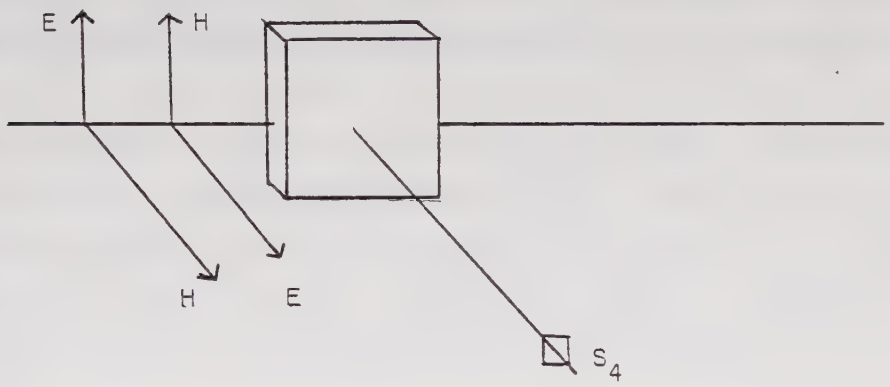
En premier lieu la transparence de $ThBr_4$ et $ThCl_4$ comme matrice a été vérifiée entre 300 nm et 2,5 µ.

En ce qui concerne $ThBr_4$ - U^{4+}, les résultats suivants ont été obtenus :

l'indexation de raies électroniques pures, c'est-à-dire à zéro phonon, du spectre d'absorption de U^{4+} dans cet halogénure a été effectué grâce à la connaissance du spectre de vibration de la matrice obtenu en diffusion Raman et absorption infrarouge très lointain [13] et de relevés de spectres d'émission dans le domaine visible consécutifs à l'excitation de U^{4+} par un laser colorant balayant le domaine 5 160 Å à 5 770 Å.

Spectres α : $E_{\perp}$ + $H_{\perp}$





Spectres σ $E_{\perp}$ + $H_{//}$

Spectres π $E_{//}$ + $H_{\perp}$

Polarisation des spectres d'absorption visible et infrarouge

Figure III 1

On a pu mettre en évidence deux types de raies parmi ces raies à zéro phonon [13]. Des expériences d'effet Zeeman ont permis de confirmer l'existence de ces deux groupes de raies et de plus, de préciser que l'un d'eux correspond à la symétrie D_{2d} seule compatible d'ailleurs avec des expériences effectuées sur Pr^{3+} dans $ThBr_4$. Le choix des raies dans le domaine infrarouge proche et lointain résulte d'analogies de formes de raies avec des raies du domaine visible [14].

Des études de dichroïsme circulaire magnétique [14] ont montré que le niveau cristallin fondamental est non dégénéré. La connaissance de la symétrie des fonctions d'onde attribuées au niveau d'énergie fondamental est essentielle car à 4 K c'est le seul niveau de symétrie D_{2d} qui soit peuplé. Les longueurs d'onde des pics d'absorption correspondent donc aux transitions entre niveau Γ_4 et des niveaux d'énergie supérieure pourvu qu'elles soient permises par les règles de sélection. Nous avons vu (tableau III-6) que les transitions dipolaires électriques permises à partir d'un niveau Γ_4 aboutissent à un niveau de représentation Γ_1 ($\mu = 0$, $S = +1$) ou de représentation Γ_5 ($\mu = \pm 1$). Nous verrons que cela permettra d'éliminer a priori un certain nombre d'indexations possibles.

Les autres caractéristiques du spectre de $ThBr_4 : U^{4+}$ en liaison avec la nature particulière de la structure basse température de $ThBr_4$ ne nous intéressant pas ici, ne seront pas examinées plus avant.

4-1) Sélection des raies à zéro phonon.

$ThCl_4 : U^{4+}$ et UCl_4.

Pour $ThCl_4 : U^{4+}$, compte tenu de l'analogie de comportement de $ThCl_4$ et $ThBr_4$, nous avons comparé visuellement les spectres de $ThCl_4 : U^{4+}$ avec ceux de $ThBr_4 : U^{4+}$ et avons ainsi retenu des raies correspondant à U^{4+} dans $ThCl_4$ pour la symétrie D_{2d}.

Pour UCl_4, la symétrie est D_{2d} quelle que soit la température. Nous avons procédé également par comparaison avec les spectres précédents. Nous n'avons pas essayé d'interpréter toutes les raies de UCl_4. Il est très vraisemblable que beaucoup, sinon toutes, soient dûes à des couplage électrons-phonons et soient vibroniques. Les différentes raies relevées pour $ThCl_4$ et UCl_4 ont été consignées dans le tableau III-7. Celles qui correspondent à la symétrie D_{2d} et qui sont purement électroniques sont soulignées. Les figures III-2-3-4-5 montrent des spectres de U^{4+} dans UCl_4, $ThCl_4$ et $ThBr_4$ à la température ambiante et à 4,2 K.

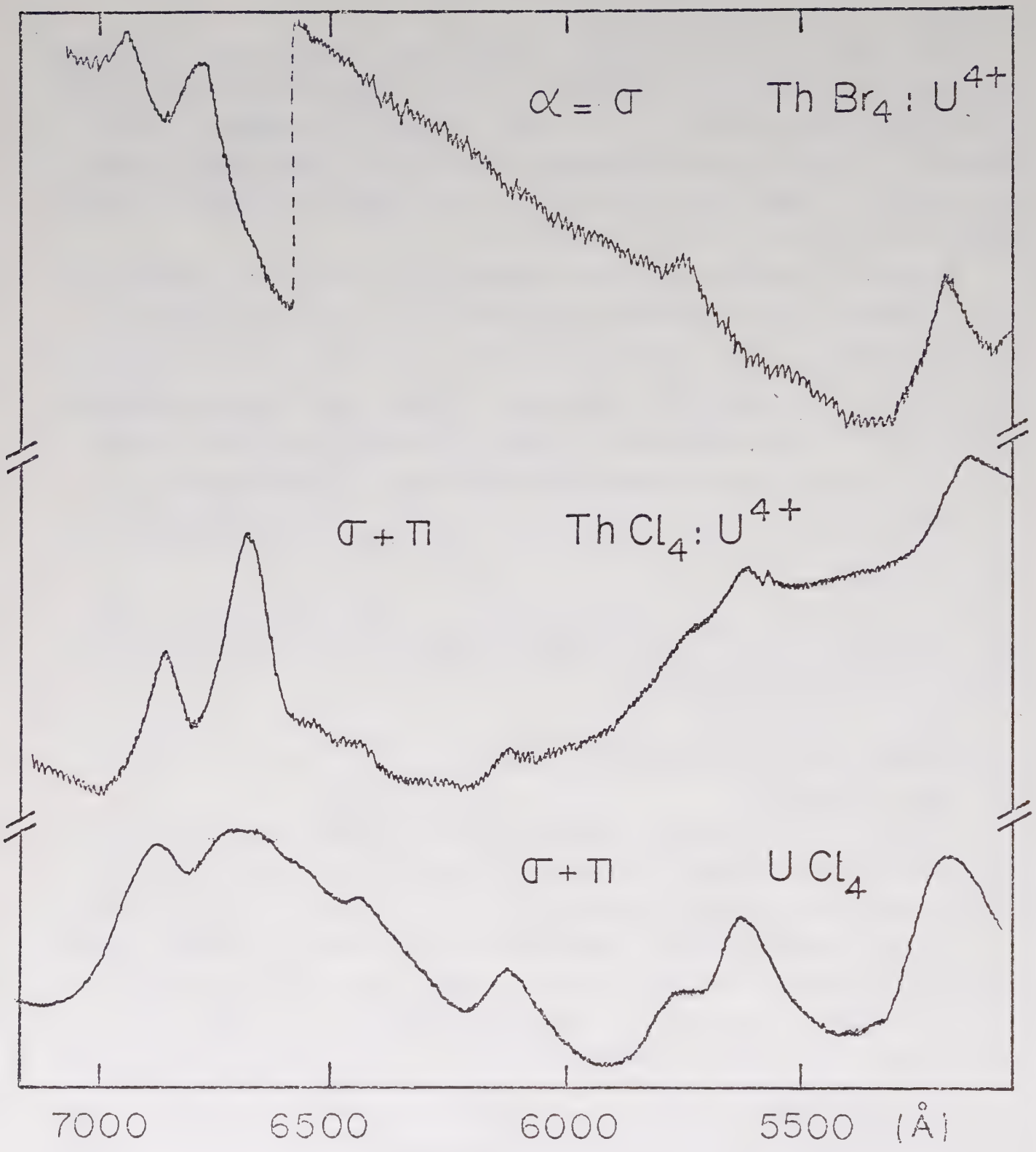


Figure III 2

Spectres d'absorption optique de $ThBr_4$

et UCl_4 dans le visible et à température ambiante

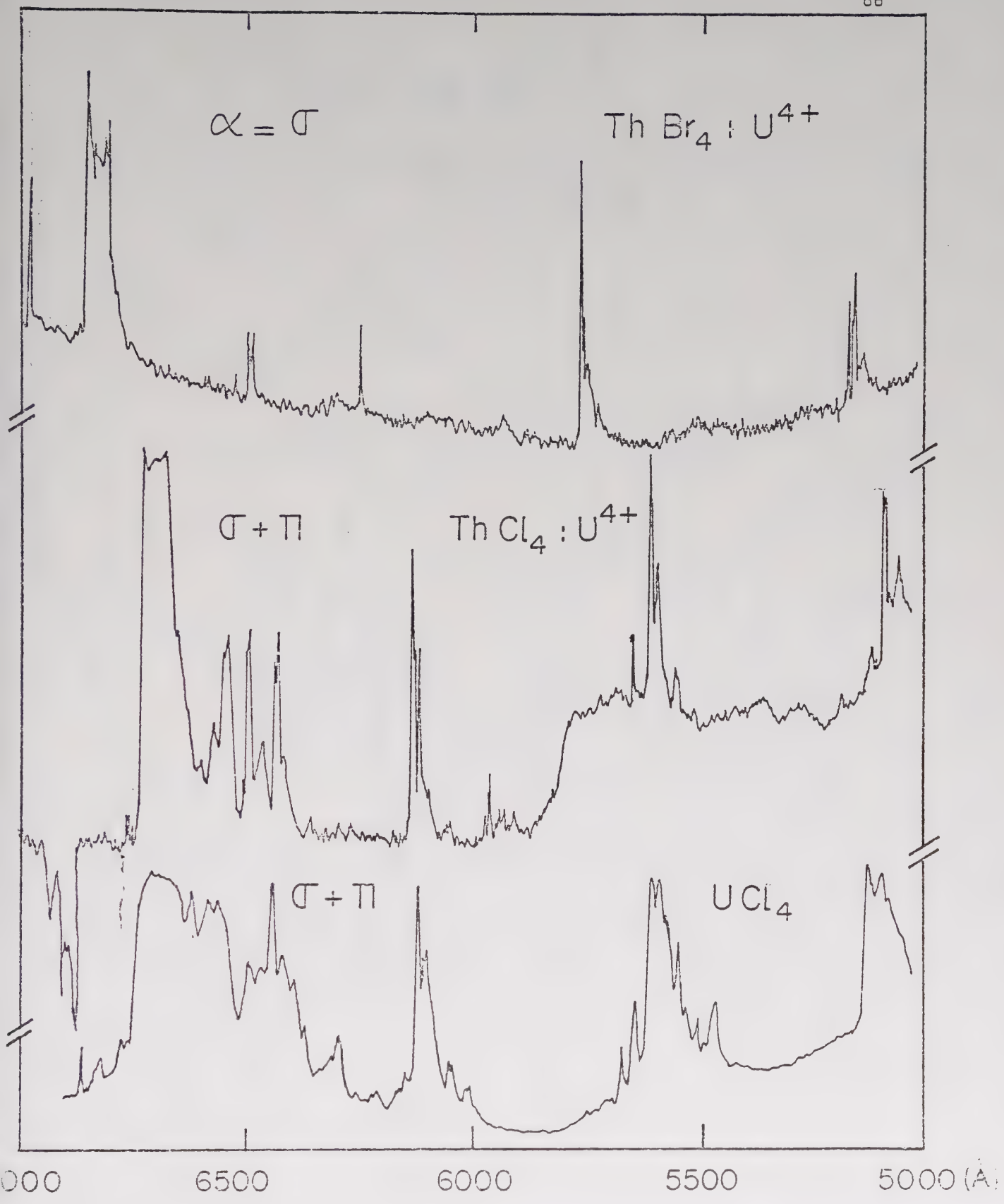


Figure III 3

Spectres dans le visible à 4,2 K

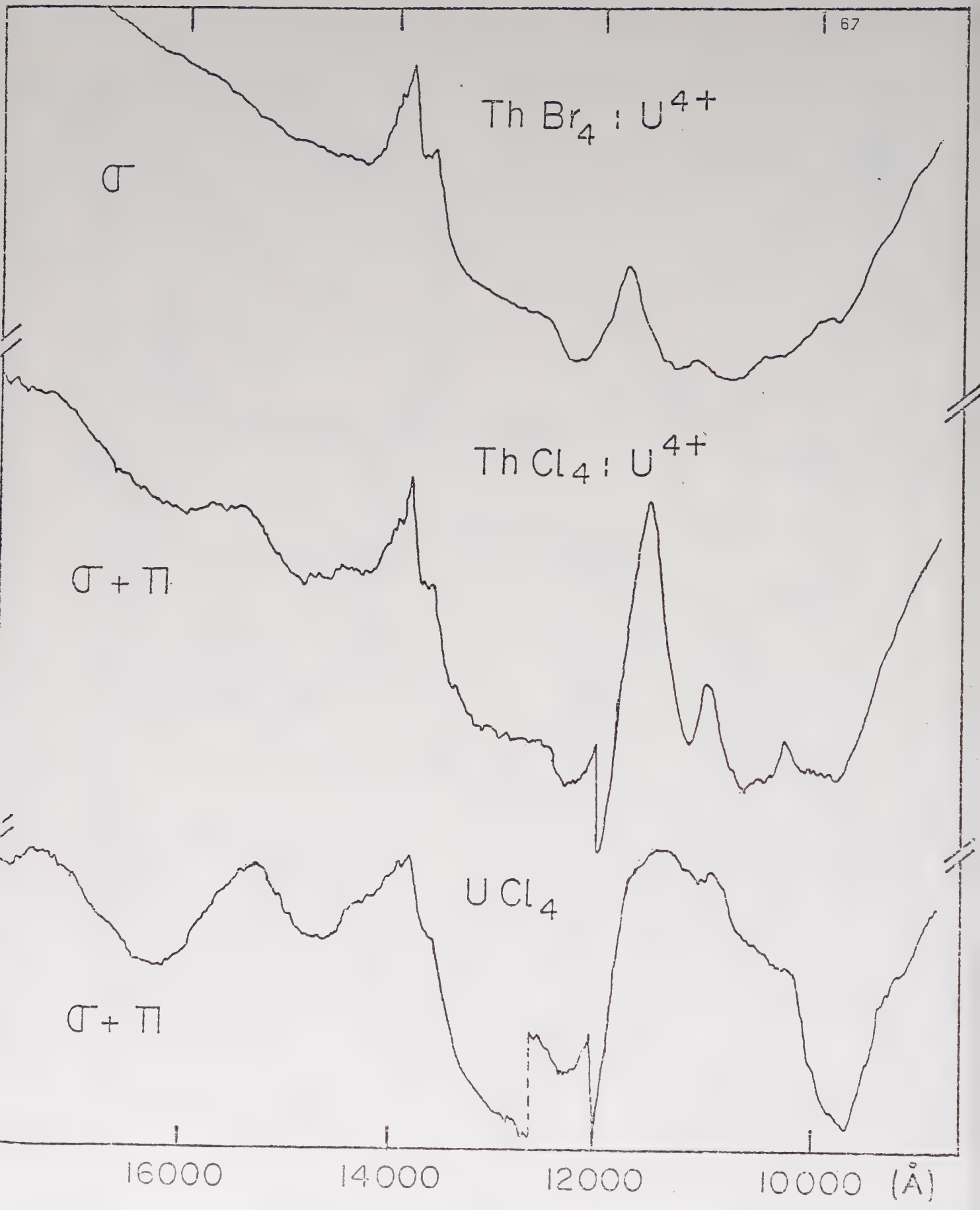


Figure III 4

Spectres dans l'infrarouge à la température ambiante

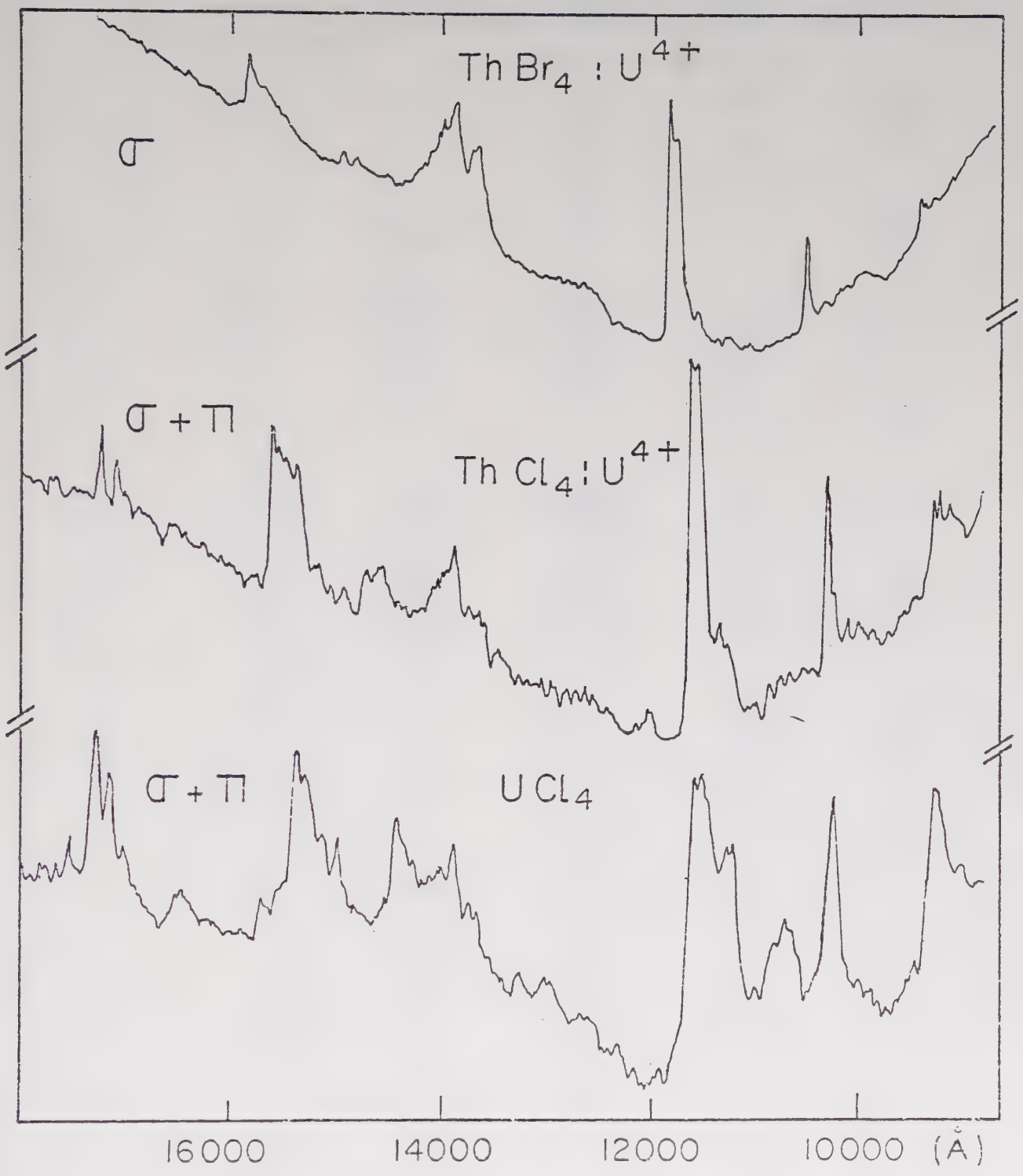


Figure III 5

Spectres dans l'infrarouge à 4,2 K

TABLEAU III-7

liste des raies de U^{4+} dans UCl_4 et $ThCl_4$

(l'erreur commise sur les longueurs d'onde des raies est d'environ 1,5 Å)

UCl_4			$ThCl_4 : U^{4+}$		
Intensité	longueur d'onde (Å)	énergie dans le vide (cm^{-1})	énergie dans le vide (cm^{-1})	longueur d'onde (Å)	Intensité
faib.	4 402	22 711			
moy.	4 409	22 675			
			22 695	4 405	faib.
moy.	4 444	22 498	22 669	4 410	moy.
			22 390	4 465	fort.
moy.	4 458	22 423	22 320	4 479	fort.
faib.	4 466	22 384	22 270	4 489	fort.
			22 177	4 508	faib.
fort.	4 486	22 283			
moy.	4 528	22 081			
t.t.fort	4 753	21 033	21 096	4 739	t.t.faib.
faib.	4 783	20 902	20 963	4 769	faib.
fort.	4 797	20 841	20 884	4 787	moy.
			20 440	4 891	fort.
			20 365	4 909	fort.
t.fort.	4 918	20 328	20 320	4 920	fort.
			20 274	4 931	fort.
t.fort.	4 929	20 282	20 237	4 940	fort.
			20 039	4 989	fort.
moy.	5 069	19 722			
moy.	5 070	19 718	19 851	5 036	faib.
moy.	5 089	19 645	19 738	5 065	faib.
fort	5 105	19 583	19 718	5 070	t.faib.
t.fort	5 115	19 545			
t.fort	5 121	19 522	19 664	5 084	t.fort
t.fort	5 139	19 454	19 591	5 129	

			19 564	5 110	t.fort
t.fort	5 149	19 442	19 541	5 116	t.fort
			19 492	5 129	faib.
			19 457	5 138	fort
			19 416	5 149	faib.
			19 393	5 155	faib.
			19 200	5 207	faib.
			18 902	5 289	faib.
			18 613	5 371	faib.
			18 260	5 475	t.faib.
faib.	5 479	18 246	18 101	5 523	faib.
faib.	5 503	18 167			
moy.	5 517	18 121	17 987	5 558	moy.
moy.	5 545	18 029	17 964	5 565	faib.
fort.	5 560	17 981	17 916	5 580	fort.
t.fort.	5 587	17 894	17 849	5 601	fort.
t.fort.	5 602	17 846	17 800	5 613	t.faib.
t.fort.	5 620	17 789	17 789	5 620	t.faib.
moy.	5 655	17 679	17 716	5 643	t.faib.
			17 672	5 657	fort.
fort.	5 686	17 585			
			17 567	5 691	faib.
faib.	5 715	17 493	17 405	5 729	faib.
			17 383	5 751	t.t.faib.
			17 287	5 783	t.t.faib.
			17 231	5 802	t.faib.
			16 893	5 918	faib.
			16 837	5 938	faib.
			16 794	5 953	faib.
			16 746	5 970	moy.
			16 715	5 981	faib.
			16 682	5 993	faib.
			16 666	5 999	faib.
t.faib.	6 019	16 609			
moy.	6 053	16 516	16 489	6 063	faib.
			16 475	6 068	faib.
moy.	6 060	16 497	16 462	6 073	faib.
fort	6 102	16 384	16 375	6 105	faib.
t.fort.	6 111	16 359	16 319	6 126	t.fort.

t.fort	6 118	16 341	16 295	6 135	t.fort.
t.fort	6 130	16 309	16 279	6 141	t.fort.
faib.	6 157	16 237	16 227	6 161	t.faib.
faib.	6 170	16 203	16 182	6 178	t.faib.
faib.	6 177	16 185	16 135	6 206	t.faib.
faib.	6 230	16 047			
t. faib.	6 258	15 975	15 939	6 272	t.faib.
t. faib.	6 298	15 874	15 876	6 297	faib.
faib.	6 315	15 831	15 831	6 315	t.faib.
			15 796	6 329	faib.
moy.	6 373	15 687	15 716	6 361	faib.
fort.	6 397	15 628	15 570	6 421	fort.
fort.	6 422	15 567	15 543	6 432	t.fort.
t.fort.	6 445	15 512	15 528	6 438	t.fort.
fort.	6 469	15 454	15 459	6 467	fort.
fort.	6 498	15 385	15 392	6 495	t.fort.
			15 350	6 513	t.faib.
fort.	6 549	15 285	15 282	6 542	t.fort.
t.fort.	6 561	15 237	15 261	6 551	t.fort.
fort.	6 585	15 181	15 210	6 573	fort.
t.fort.	6 621	15 099	15 150	6 599	faib.
			15 024	6 654	t.fort.
t.fort.	6 643	15 049	14 973	6 677	moy.
t.fort.	6 703	14 914	14 916	6 697	t.fort.
			14 903	6 708	t.fort.
moy.	6 828	14 641			
moy.	6 855	14 584	14 588	6 853	fort.
			14 407	6 939	faib.
moy.	8 103	12 338	12 274	8 145	t.fort.

fort.	8 765	11 406	11 397	8 772	fort.
			11 093	9 012	fort.
			11 090	9 015	fort.
			11 002	9 087	fort.
fort.	9 167	10 906	10 942	9 137	fort.
t.fort.	9 213	10 851	10 883	9 186	t.fort.
t. fort.	9 259	10 797	10 820	9 240	t.fort.
t. fort.	9 325	10 721	10 752	9 298	fort.
			10 159	9 841	faib.
			10 061	9 937	fort.
fort.	10 170	9 830	9 787	10 215	fort.
t.fort.	10 211	9 791	9 749	10 255	t.fort.
faib.	10 557	9 470	9 515	10 507	moy.
fort.	10 615	9 418	9 405	10 630	fort.
fort.	10 685	9 356	9 334	10 711	fort.
faib.	10 785	9 270	9 234	10 827	fort.
fort.	10 845	9 218	9 152	10 923	faib.
fort.	10 893	9 178			
fort.	11 185	8 938	8 897	11 237	fort.
fort.	11 263	8 876	8 843	11 305	fort.
fort.	11 407	8 764	8 741	11 437	t.fort.
t.fort.	11 469	8 717	8 704	11 485	t.t.fort.
t.fort.	11 549	8 656	8 628	11 587	t.t.fort.
moy.	11 709	8 538	8 528	11 723	moy.
			8 470	11 803	moy.
			8 422	11 971	moy.
			8 369	11 945	moy.
			8 144	12 275	faib.
faib.	12 469	8 018	8 018	12 469	faib.
faib.	12 957	7 716			

fort.	14 319	6 982			
			6 955	14 374	t.faib.
fort.	14 393	6 946			
faib.	14 457	6 915			
faib.	14 507	6 891	6 894	14 501	fort.
			6 849	14 596	fort.
t.faib.	14 705	6 799	6 800	14 702	fort.
t.fort.	14 947	6 688	6 583	15 187	fort.
fort.	15 066	6 636	6 520	15 332	t.fort.
t.fort.	15 232	6 563	6 460	15 475	t.fort.
t.t.fort.	15 342	6 516	6 411	15 593	t.fort.
faib.	15 519	6 442			
			5 882	16 997	fort.
fort.	16 961	5 894	5 870	17 030	fort.
t.t.fort	17 101	5 846	5 858	17 066	fort.
t.t.fort.	17 238	5 800	5 812	17 202	t.fort.
moy.	17 482	5 719	5 687	17 580	t.faib.
faib.	17 683	5 654			

La raie à 4 199 Å provient d'autres spectres optiques [14]

4-2) Calcul des niveaux d'énergie.

Les niveaux d'énergie ont été calculés en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien :

$$H = \mathcal{H} + H_{cc}$$

composé de celui de l'ion libre et de celui du champ cristallin.

Le programme qui détermine les éléments de matrice a été initialement mis au point au laboratoire Lawrence à Berkeley et a été adapté par Pierre Delamoye [14]. Le programme détermine les paramètres de répulsion interélectronique, de couplage spin-orbite et les paramètres de champ cristallin à partir desquels il calcule les niveaux d'énergie de l'ion dans le cristal et donne leurs caractéristiques.

La diagonalisation a lieu sur la base des états de même nombre quantique de champ cristallin. Leur groupement selon la valeur du nombre quantique de champ cristallin μ permet de diagonaliser par bloc la matrice construite sur les 70 niveaux dûs au champ cristallin et étiquetés d'après leur représentation irréductible donnée dans le tableau III-3. Il y a trois sous-matrices, l'une correspond à $\mu = 0$, matrice de dimension 25 constituée par les 25 niveaux de représentation Γ_1 ou Γ_2 ; une autre correspond à $\mu = \pm 1$, de dimension 21 formée par les 21 niveaux représentés par Γ_5 et enfin la dernière formée des 24 niveaux de représentation Γ_3 et Γ_4, caractérisée par $\mu = 2$.

Les transitions permises dans un site D_{2d} à partir d'un niveau Γ_4 vont vers un niveau $\Gamma_1(\mu = 0)$ ou $\Gamma_5(\mu = \pm 1)$. L'énergie du niveau fondamental E_{Γ_4} est choisie égale à zéro.

4-3) Indexation des niveaux.

Le programme a été mis au point pour un cas général qui ne correspond pas forcément à des valeurs de J entières comme dans le cas de la configuration $5f^2$.

Les niveaux ne sont pas indexés selon μ mais selon 2μ. De même le programme ne donne pas les états d'après les valeurs de J et M_J mais d'après celles de 2J et $2M_J$. Cette remarque n'a d'autre intérêt, bien sûr, que d'expliquer comment à partir des notations qui apparaissent sur le listing on peut attribuer les indexations des niveaux d'énergie.

La valeur zéro est attribuée au niveau indicé 4-1 indiquant qu'il s'agit du niveau le plus bas en énergie avec $2\mu = 4$. Les énergies expérimentales correspondant aux différences d'énergie $E_{\Gamma_1}(-E_{\Gamma_4})$ ou $E_{\Gamma_5}(-E_{\Gamma_4})$ sont attribuées, comme nous l'avons vu, aux niveaux $2\mu = 0$ ou $2\mu = 2$. Toutefois, si tous les niveaux tels que $2\mu = 2$ peuvent être solutions a priori, puisque cela caractérise les niveaux de représentation Γ_5, il n'en est pas de même pour les niveaux $2\mu = 0$ car deux solutions sont possibles : des niveaux de représentation Γ_1 ou de représentation Γ_2.

Le nombre quantique S permet alors de les distinguer puisque les fonctions d'onde des niveaux représentés par Γ_1 sont invariantes sous l'effet d'un miroir σ(S = + 1), alors que celles correspondant à Γ_2 changent de signe (S = -1). Le programme donne les caractéristiques de chaque niveau d'énergie calculé (2 J, 2 M_J). Sachant que :

$$\sigma(\psi_{J,M_J}) = (-1)^{J-M_J} \psi_{J,-M_J}$$

on en déduit le signe de S et par conséquent si on a affaire à un niveau Γ_1 ou Γ_2. Nous avons relevé quelques exemples significatifs tirés d'un "listing" concernant U^{4+}. dans $ThCl_4$.

Pour le 11ème niveau (μ = 0) on a relevé les indications suivantes :

	Energie calculée	Energie observée		Composition du niveau	
	E_c	E_o	$E_c - E_o$	2J	$2M_J$
0.11	9428,6	9405,0	23,6	- . 4269 ^3F	(8 , 0)
				- . 4319 ^3F	(8 , -8)
				- . 4319 ^3F	(8 , 8)
				- . 3519 ^1G	(8 , 0)
				- . 3130 ^1G	(8 , -8)
				- . 3130 ^1G	(8 , 8)
				total = 87,50 %	

Le niveau 0.11 est caractérisé par un mélange de fonctions J = 4, M_J = 0,4 et -4. Voyons l'action de σ sur la fonction d'onde. Il vient :

$$\sigma(\psi_{4,0}) = (-1)^{4-0} \psi_{4,-0} = \psi_{4,0}$$

de même :
$$\sigma(\psi_{4,-4} + \psi_{4,4}) = \sigma(\psi_{4,-4}) + \sigma(\psi_{4,4})$$

$$= (-1)^{4+4} \psi_{4,4} + (-1)^{4-4} \psi_{4,-4}$$

$$= \psi_{4,-4} + \psi_{4,4}$$

On voit donc que la fonction d'onde ne change pas de signe et que le nombre quantique S est égal à 1 et qu'on respecte les règles de sélection dipolaires électriques en associant l'énergie 9405 cm^{-1} à un niveau Γ_1.

En revanche on ne peut attribuer la valeur expérimentale 9405 cm^{-1} au niveau 010 d'énergie calculée 9297,6 et de composition

- . 3153 ^3F (8 , 0)
- . 5009 ^3F (8 , -8)
- . 5009 ^3F (8 , 8)
- . 3953 ^1G (8 , -8)
- . 3953 ^1G (8 , 8)

total = 91,38 %

En effet : $\sigma(\psi_{3,0}) = (-1)^{3-0}\ \psi_{3,-0} = -\psi_{3,0}$

ou encore : $\sigma(-\psi_{4,-4} + \psi_{4,4}) = -(-\psi_{4,-4} + \psi_{4,4})$

et donc on a affaire à un niveau Γ_2 qui ne peut être attribué à un niveau expérimental interdit par les règles de sélection.

Pour l'attribution on tient compte de plus de la nature σ ou π des spectres sachant que les spectres σ correspondent à des transitions du niveau fondamental Γ_4 vers un niveau Γ_5 et les spectres π du niveau Γ_4 vers un niveau Γ_1 notamment pour les cristaux dopés.

4-4) Déroulement des calculs.

Avant d'utiliser les données des spectres à 4 K, il convient d'obtenir une première estimation des paramètres phénoménologiques à partir desquels on peut commencer les calculs. Elle a été faite en partant des valeurs estimées pour l'ion libre U^{4+} et en fixant les valeurs des rapports F^4/F^2 et F^6/F^2 aux valeurs calculées par K. Rajnak (tableau III-1). On a par ailleurs fixé les B_q^k égaux à zéro ce qui revient à se placer dans l'hypothèse où les transitions ont lieu entre les barycentres des niveaux cristallins, approximation très grossière puisque les niveaux dûs à l'éclatement de l'état fondamental ne sont pas tous peuplés. On a utilisé comme données expérimentales les énergies des transitions observées dans les spectres de U^{4+} dans $ThBr_4$ à l'ambiante. Nous avons ainsi obtenu une première estimation des paramètres ξ, F^0, F^2, F^4 et F^6. Les raies retenues pour la température de l'hélium liquide nous ont permis, à partir des valeurs des paramètres déduites de l'ambiante pour le cristal considéré et des valeurs B_q^k correspondant au spectre de $ThBr_4$ - U^{4+} [14], de faire progresser les calculs.

Après un premier réajustage des valeurs ξ, F^2, F^0 on fait varier F^0 et un paramètres "X" et on reprend la valeur obtenue pour F^0 et "X" pour continuer les calculs en faisant varier cette fois F^0 et un paramètre "Y" et ainsi de suite. Toute cette méthode représente seulement une minimisation ordinaire.

En réitérant ainsi les calculs et en se servant de F^0 pour ajuster la valeur du barycentre de tous les niveaux de champ cristallin, nous avons obtenu pour $UC\ell_4$ et $ThC\ell_4$ - U^{4+} les listes des énergies calculées à partir des niveaux expérimentaux retenus dans les tableaux III-11-12. Nous avons également indiqué l'indexation des niveaux d'énergie selon la méthode expliquée précédemment, et la valeur du paramètre σ défini par :

$$\sigma = \left(\frac{\sum_i (E_{i\ cal} - E_{i\ obs})^2}{n - m} \right)^{1/2}$$

où $E_{i\ cal.}$ est l'énergie calculée, $E_{i\ obs.}$ l'énergie observée, n le nombre de niveaux d'énergie observée et m le nombre de paramètres utilisés dans le "fitting".

Il convient de noter que nous n'avons pas fixé pour effectuer les calculs à partir de données provenant des expériences à 4,2 K les valeurs des rapports F^4/F^2 et F^6/F^2 à celles prévues par K. Rajnak.

En effet, on a trouvé qu'en faisant seulement varier les paramètres ξ, F^0 et F^2 et en partant des valeurs fixées par les rapports pour F^4 et F^6 d'après les calculs à l'ambiante, nous obtenions un accord très mauvais. En revanche, dès qu'on cessait de fixer les rapports F^4/F^2 et F^6/F^2, l'accord devenait nettement meilleur. Nous n'avons pas pour l'instant d'explication pour cela.

Les niveaux d'énergie de même symétrie sont consignés dans le tableau III-8 et les valeurs des paramètres dans le tableau III-9. Nous avons également rapporté les résultats concernant d'autres études faites sur U^{4+} et interprétées dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2d}, notamment les valeurs des rapports des paramètres ξ/F^2, F^4/F^2 et F^6/F^2, dans le tableau III-10.

Γ_1	$ThCl_4 - U^{4+}$	UCl_4	UCl_4 (Gruber) [9]
	304,4	110,1	536
	970,2	879,3	2255
	4239,7	4146,0	4530
	6716,5	6668,5	6593
	8631,1	8823,2	8694
	9428,6	9402,7	9625
	10796,2	10737,3	11106
	11753,2	11725,4	11929
	14591,7	14609,2	14261
	15192,3	15178,2	15545
	15278,2	15423,9	15938
	16789,7	16171,0	16696
	19496,9	19560,8	17667
	20928,1	20882,3	21009
	22685,7	22820,7	22350
	39138,4	36996,2	38022
Γ_4	57	-17,8	0
	4088,1	4101,1	4581
	6381,3	6220,9	6737
	8378,0	8551,9	8340
	9051,1	9105,6	9248
	10756,4	10752,2	10521
	11231,1	11202,1	11349
	14764,2	14793,9	14749
	16122,9	16031,8	15232
	20555,0	20522,5	18799
	21163,8	21201,7	20136
	22814,8	22966,8	23167

Γ_2	$ThCl_4 - U^{4+}$	UCl_4	UCl_4 (Gruber) [9]
	838,5	686,5	1636
	5922,0	5857,7	5403
	6767,8	6681,8	7162
	8541,3	8559,7	9038
	9297,6	9271,0	9465
	11360,7	11347,7	11316
	15774,0	15807,1	16057
	17576,8	17647,7	19064
	20278,8	20288,3	19481
Γ_3	1045,5	837,6	1460
	3805,6	3817,9	4265
	5688,2	5683,3	5636
	8477,9	8518,3	8728
	9697,7	9697,1	10016
	11160,0	10976,4	11105
	11341,1	11347,8	11689
	14556,2	14677,6	14285
	16805,2	16906,1	16055
	19633,6	19720,2	18311
	21080,0	21129,4	19336
	21981,2	22093,9	21991
Γ_5	201,5	112,5	212
	1282,9	1080,3	1878
	3914,6	3952,9	4645
	5827,5	5774,2	5415
	6357,2	6242,9	6521
	6653,5	6551,4	7107
	8449,1	8512,6	8582
	8647,6	8699,9	8859
	8979,6	8947,5	9160
	9747,5	9730,6	9727
	10807,3	10790,5	10910
	11331,0	11201,6	11262
	12029,5	12008,0	11951
	14895,1	14971,1	14636
	15511,3	15579,0	15089
	16334,9	16376,8	16006
	17789,9	17879,4	17866
	19531,8	19611,7	18947
	20249,7	20283,6	19298
	20836,9	20817,9	20752
	22311,4	22428,7	22677

Tableau III-8

Niveaux d'énergie calculés pour U^{4+} dans $ThCl_4$ et UCl_4

	$ThBr_4 - U^{4+}$ [14]	$ThCl_4 - U^{4+}$	UCl_4	UCl_4 [8] Mac-Lauglhin	UCl_4 [9] Gruber	$ZrSiO_4 : U^{4+}$ [15]	$HfSiO_4 : U^{4+}$ [15]	$ThSiO_4 - U^{4+}$ [16] Interprétation (1)	Interprétation (2)
ξ	1763 ± 9	1797 ± 7	1826 ± 26	1638	1666	1740	1740	1711	1735
F^0	11195 ± 476	12535 ± 621	12044 ± 1135						
F^2	41478 ± 435	42731 ± 545	42857 ± 1108	46373	38835	44258	44258	46328	45720
F^4	39200 ± 1055	40988 ± 1378	38760 ± 1947	32768	42242	40293	40293	35571	33541
F^6	23987 ± 1223	25419 ± 1618	23652 ± 2473	33245	18883	31287	31287	35262	31434
α	28 ± 3	30 ± 1	30 ± 5	non utilisé	non utilisé	22,8	22,8	25,0	27,3
$\beta/12$	-43 ± 8	-35 ± 7	-57 ± 23	"	"	non utilisé	non utilisé	non utilisé	non utilisé
γ	1976 ± 385	950 ± 501	1527 ± 899	"	"	"	"	"	"
B_0^2	-1076 ± 191	-965 ± 105	-994 ± 294	-568	-582	-2000	-2796	-2116	-1580
B_0^4	1077 ± 220	1387 ± 191	1853 ± 683	1239	-3027	2000	3664	4336	2824
B_4^4	-2280 ± 158	-2935 ± 127	-2739 ± 288	-1704	-5680	-5125	-4799	-4370	-4986
B_0^6	-3379 ± 456	-3247 ± 373	-2600 ± 1262	-5933	-2262	-5792	-5536	-5968	-6144
B_4^6		(-246 ± 203)	(426 ± 559)	-6396	795	427	214	168	425
σ	40	38	75						

Tableau III-9

Paramètres spectroscopiques de U^{4+} calculés dans différentes matrices de symétrie D_{2d}.

	$ThBr_4 - U^{4+}$	$ThCl_4 - U^{4+}$	UCl_4	UCl_4 [8] Mac Laughlin	UCl_4 [9] Gruber	$ZrSiO_4 : U^{4+}$ [15]	$ThSiO_4 : U^{4+}$ [15] Interprétation (1)	$ThSiO_4 : U^{4+}$ [15] Interprétation (2)
ξ/F^2	$4,25.10^{-2}$	$4,21.10^{-2}$	$4,26.10^{-2}$	$3,53.10^{-2}$	$4,29.10^{-2}$	$3,93.10^{-2}$	$3,69.10^{-2}$	$3,79.10^{-2}$
F^4/F^2	0,95	0,96	0,90	0,71	1,09	0,91	0,81	0,73
F^6/F^2	0,58	0,59	0,55	0,72	0,49	0,70	0,76	0,69

Tableau III-10

Comparaison des rapports des paramètres spectroscopiques pour U^{4+} pour différentes matrices de symétrie D_{2d}.

Tableau III-11 Calcul et indexation des niveaux d'énergie pour UCl_4

σ = 75

J	Γ	CALC	OBS	INCR	J	Γ	CALC	OBS	INCR	J	Γ	CALC	OBS	INCR
4	4	-17,8	.0	-17,8	4	4	9105,6	---		4	3	16906,1	---	
0	1	110,1	---		0	2	9271,0	---		0	2	17647,7	---	
2	5	112,5	---		0	1	9402,7	9418,0	-15,3	2	5	17879,4	17846,0	33,4
0	2	686,5	---		4	3	9697,1	___		0	1	19560,8	---	
4	3	837,6	---		2	5	9730,6	9791,0	-60,4	2	5	19611,7	---	
0	1	879,3	---		4	4	10725,2	---		4	3	19720,2	---	
2	5	1080,3	---		0	1	10737,3	10721,0	16,3	2	5	20283,6	20282,0	1,6
4	3	3817,9	---		2	5	10790,5	10797,0	-6,5	0	2	20288,3	---	
2	5	3952,9	---		4	3	10976,4	---		4	4	20522,5	---	
4	4	4101,1	---		2	5	11201,6	---		2	5	20817,9	---	
0	1	4146,0	---		4	4	11202,1	---		0	1	20882,3	---	
4	3	5683,3	---		4	2	11347,7	---		4	3	21129,4	---	
2	5	5774,2	5800,0	-25,8	0	3	11347,8	---		4	4	21201,7	---	
0	2	5857,7	---		0	1	11725,4	---		4	3	22093,9	---	
4	4	6220,9	---		2	5	12008,0	---		2	5	22428,7	22498,0	-69,3
2	5	6242,9	---		0	1	14609,2	14612,0	-2,8	0	1	22820,7	---	
2	5	6551,4	6516,0	35,4	4	3	14677,6	---		4	4	22966,8	---	
0	1	6668,5	---		4	4	14793,9	---		0	1	36996,2	---	
0	2	6681,8	---		2	5	14971,1	14914,0	57,1					
2	5	8512,6	---		0	1	15178,2	15237,0	-58,8					
4	3	8518,3	---		0	1	15423,9	15385,0	38,9					
4	4	8551,9	---		2	5	15579,0	15567,0	12,0					
0	2	8559,7	---		0	2	15807,1	---						
2	5	8699,9	8686,0	13,9	4	4	16031,8	---						
0	1	8823,2	---		0	1	16171,0	---						
2	5	8947,5	---		2	5	16376,8	16341,0	35,8					

Tableau III-12 Calcul et indexation des niveaux d'énergie pour U^{4+} dans $ThCl_4$

σ = 38

J	Γ	CALC	OBS	INCR	J	Γ	CALC	OBS	INCR	J	Γ	CALC	OBS	INCR
4	4	5,7	,0	5,7	4	4	9051,1	---		4	3	16865,2	---	
2	5	201,5	---		0	2	9297,6	---		0	2	17576,8	---	
0	1	304,4	---		0	1	9428,6	9405,0	23,6	2	5	17789,9	17800,0	-10,1
0	2	838,5	---		4	3	9697,7	---		0	1	19496,9	19492,0	4,9
0	1	970,2	---		2	5	9747,5	9749,0	-1,5	2	5	19531,8	19552,0	-20,2
4	3	1045,5	---		4	4	10756,4	---		4	3	19633,6	---	
2	5	1282,9	---		0	1	10796,2	10752,0	44,2	2	5	20249,7	20237,0	12,7
4	3	3805,6	---		2	5	10807,3	10820,0	-12,7	0	2	20278,8	---	
2	5	3914,6	---		4	3	11160,0	---		4	4	20555,0	---	
4	4	4088,1	---		4	4	11231,1	---		2	5	20836,9	---	
0	1	4239,7	4199,0	40,7	2	5	11331,0	---		0	1	20928,1	---	
4	3	5688,2	---		4	3	11341,1	---		4	3	21080,0	---	
2	5	5827,5	5812,0	15,5	0	2	11360,7	---		4	4	21163,8	---	
0	2	5922,0	---		0	1	11753,2	---		4	3	21981,2	---	
2	5	6357,2	6411,0	-53,8	2	5	12029,5	---		2	5	22311,4	22270,0	41,4
4	4	6381,3	---		4	3	14556,2	---		0	1	22685,7	22695,0	-9,3
2	5	6653,5	---		0	1	14591,7	14588,0	3,7	4	4	22814,8	---	
0	1	6716,5	---		4	4	14784,2	---		0	1	39136,4	---	
0	2	6767,8	---		2	5	14895,1	14916,0	-20,9					
4	4	8378,0	---		0	1	15192,3	15210,0	-17,7					
2	5	8449,1	8470,0	-20,9	0	1	15278,2	15271,0	7,2					
4	3	8477,9	---		2	5	15511,3	15536,0	-24,7					
0	2	8541,3	---		0	2	15774,0	---						
2	5	8647,6	8666,0	-18,4	4	4	16122,9	---						
0	1	8831,1	---		0	1	16289,7	16319,0	-29,3					
2	5	8979,6	---		2	5	16334,9	16295,0	39,9					

5) Conclusion.

L'examen de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus appelle plusieurs remarques.

Tout d'abord les jeux de paramètres qui concernent $ThBr_4 : U^{4+}$, $ThCl_4 : U^{4+}$ et UCl_4 sont cohérents puisqu'ils résultent d'un même traitement de données expérimentales similaires. En ce sens ils sont comparables pour refléter les tendances des variations des interactions que subissent les deux électrons 5f de U^{4+} lorsque cet ion change d'environnement. Ces environnements sont différents par la nature des ligands et leur distance U^{4+} - ligands. Malheureusement il est souvent difficile de séparer ces deux facteurs.

Il est clair que nos résultats constituent une première approche de l'interprétation des spectres fort compliqués de U^{4+} et que cela explique probablement les variations inattendues que nous constatons. De très nombreuses données supplémentaires doivent être obtenues.

La comparaison de nos résultats avec ceux déjà publiés est très délicate d'une façon générale. On peut cependant constater que nos valeurs ξ, F^2 et F^4 pour $ThBr_4 : U^{4+}$, $ThCl_4 : U^{4+}$ et UCl_4 sont assez comparables avec celles obtenues par Vance et Mackey pour U^{4+} dans les matrices $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$ et $ThSiO_4$, alors que nous trouvons une valeur nettement plus faible pour F^6 que la leur. Cela conduit pour nous à un rapport F^6/F^2 plus en accord avec les prévisions théoriques de K. Rajnak. Pour les B_q^k il n'est pas très opportun de faire des comparaisons compte tenu des environnements très différents.

Pour ce qui concerne UCl_4 nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Mac Laughlin et Gruber, ce qui est normal parce que les données expérimentales sont différentes ainsi que la façon de les traiter. En effet, Mac Laughlin n'a utilisé que des données du visible à 4 K et Gruber a utilisé dans un grand domaine de longueur d'onde il est vrai, des données à 77 K ou 85 K. A cette température il peut y avoir des bandes chaudes résultant de niveaux peu excités peuplés. On notera qu'il n'y a qu'un point d'accord indiscutable : la nature de l'état fondamental Γ_4.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

[1] : S. HÜFNER : "optical spectra of transparent rare earth compounds" Academic Press (1978)

[2] : P. CARO : "structure électronique des éléments de transition" P.U.F. (1976)

[3] : B.R. JUDD, cours du certificat de spectroscopie. 3ème cycle, 2ème année - Sorbonne (1962)

[4] : J.D. AXE, Thèse de Ph.D. Lawrence Radiation Laboratory Rept. UCRL - 9293 (1960)

[5] : G.H. DIEKE "Spectra and energy levels of rare earth ions crystals" Wiley New York (1968)

[6] : K.H. HELLWEGE "electronic energy levels and radiation of atoms in crystals" UCRL. Trans 399 (L), Ann. Physik Ser. 6,4, 95-126 (1948)

[7] : K. RAJNAK, Communication personnelle "Free-ion parameters for U^{4+} : $ThBr_4$ (mai 1979

[8] : R. MAC LAUGHLIN J. Chem. Phys. 36, 10, 2699 (1962)

[9] : H.G. HECHT, J.B. GRUBER. J. Chem. Phys. 60, 12, 4872 (1974)

[10] : H.G. HECHT, J.B. GRUBER, J. Chem. Phys. 63, 6, 2773 (1975)

[11] : M. GENET, P. DELAMOYE, N. EDELSTEIN, J. CONWAY, J. Chem. Phys. 67, 4, 1620 (1977)

[12] : P. DELAMOYE, S. HUBERT, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, M. GENET, R. GUILLAUMONT, C. NAUD, R. PARROT, J. Luminescence 18/19 - 76 (1979)

[13] : P. DELAMOYE, S. HUBERT, M. HUSSONNOIS, J.C. KRUPA, M. GENET, R. GUILLAUMONT, N. ELSELSTEIN et J. CONWAY, Journal de physique, colloque C_4, supplément au n° 4, 40, 173 (1979)

[14] : P. DELAMOYE communication personnelle

[15] : E.R. VANCE, D.J. MACKEY, Phys. Rev. B, 18, 1, 185 (1978)

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire a été entrepris dans le cadre général de l'étude par absorption optique d'ions $5f^q$ dans des matrices solides.

Nous avons tout d'abord étudié par résonance quadripolaire nucléaire la modification de la structure de $ThBr_4$, $ThCl_4$ et UCl_4 en fonction de la température. Nous avons ainsi confirmé que les deux halogénures $ThCl_4$ et $ThBr_4$ isomorphes à température ambiante ($I4_1/amd$) ont un comportement comparable :

- il existe un seul site pour l'halogène à la température ambiante.
- Aux températures respectivement inférieures à 96 et 70 K pour $ThBr_4$ et $ThCl_4$ nous avons observé un dédoublement de la raie de résonance pour l'halogène et nous avons précisé la nature de ces transitions du type deuxième ordre.
- Nous avons montré que UCl_4, bien qu'isomorphe de $ThCl_4$ et $ThBr_4$ à la température ambiante a un comportement cristallographique différent de ces derniers en fonction de la température. Les expériences de R.Q.N. effectuées de 4,2 K à la température ambiante montrent qu'il existe un seul site pour l'halogène dans ce domaine de température. UCl_4 ne subit donc pas de changement de phase.

Nous avons réalisé les spectres des monocristaux de $ThCl_4 - U^{4+}$ et UCl_4 dans le domaine visible et infrarouge et de 4,2 à 300 K. Ces spectres présentent de très nombreuses raies de nature vibronique. Pour atteindre notre objectif qui était de proposer une première interprétation du spectre de U^{4+} dans $ThCl_4$ et UCl_4, nous avons utilisé des caractéristiques du spectre de $ThBr_4 : U^{4+}$ dont une interprétation avait déjà été donnée. En particulier nous avons sélectionné les transitions à zéro phonon qui correspondent à une symétrie de site D_{2d}, qui est celle existant dans UCl_4.
A partir de ces données nous avons pu calculer les paramètres de répulsion interélectronique F^2, F^4 et F^6, de couplage spin-orbite ξ et les cinq paramètres de champ cristallin et indexer les niveaux d'énergie U^{4+} dans $ThCl_4$ et UCl_4.

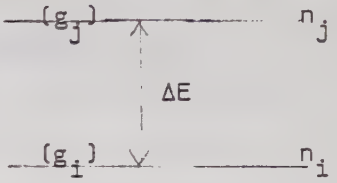
La comparaison de nos résultats concernant UCl_4 avec ceux déjà publiés montre des divergences importantes.

Il conviendrait pour améliorer l'interprétation des spectres de sélectionner plus de raies électroniques à zéro phonon et d'introduire ainsi dans les calculs plus de données expérimentales.

APPENDICE II-1

Intensité des signaux de transition en R.Q.N.

Si l'on considère une transition entre deux niveaux i et j séparés par ΔE, de dégénérescence respectivement g_i et g_j, les populations n_i et n_j de l'état fondamental et excité (voir figure ci-contre) sont dans le rapport



$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\Delta E/kT}$$

pour l'équilibre thermique à la température T.

Pour les niveaux quadripolaires électriques, ΔE est petit devant kT et on peut faire un développement limité de l'exponentielle en puissance de $\frac{\Delta E}{kT}$, soit au premier ordre

$$\frac{n_j}{n_i} \simeq \left(1 - \frac{\Delta E}{kT}\right) \frac{g_j}{g_i}$$

d'où $\quad \frac{g_i}{g_j} \frac{n_j}{n_i} + 1 = 2 - \frac{\Delta E}{kT} \simeq 2$ puisque $\frac{\Delta E}{kT}$ est petit devant 1.

et $\quad \frac{g_i}{g_j} \frac{n_j}{n_i} - 1 = \frac{-\Delta E}{kT}$.

Dans le cas qui nous intéresse c'est-à-dire le chlore ou le brome de spin 3/2 la dégénérescence est de 2 pour g_i et g_j.

Si l'on pose $n_j + n_i = N$ et $n_j - n_i = \Delta N$ on arrive à : $\frac{\Delta N}{N} \simeq \frac{\Delta E}{2kT}$

l'intensité J correspondant à la transition entre niveaux quadripolaires électriques est proportionnelle à $\frac{\Delta N}{N}$ donc à ΔE, donc en définitive au spin nucléaire I et au moment quadripolaire Q, J est de plus proportionnelle à l'abondance isotopique A du noyau considéré. Donc le rapport d'intensité de transition pour deux isotopes X et Y de même spin comme le sont ^{79}Br et ^{81}Br ou $^{35}C\ell$ et $^{37}C\ell$ est :

$$\frac{J(X^I)}{J(Y^I)} = \frac{A(X^I) \times Q(X^I)}{A(Y^I) \times Q(Y^I)}$$

d'où le tableau II-3 du chapitre II.

APPENDICE II-2

Méthodes des opérateurs dits "équivalents"

Si T^k et O^k sont deux tenseurs irréductibles, le théorème de Wigner-Eckart conduit à écrire pour les intégrales construites avec les fonctions d'onde $|j\ m\rangle$ et les composantes des tenseurs T^k_q et O^k_q

$$\langle j\ m|T^k_q|j'm'\rangle = (-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}\langle j||T^k||j'\rangle$$

$$\text{et}\quad \langle j\ m|O^k_q|j'm'\rangle = (-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}\langle j||O^k||j'\rangle$$

L'un des éléments de matrice est donc égal à une constante multiplicative près à l'élément de matrice correspondant

$$\langle j\ m|T^k_q|j'm'\rangle = \frac{\langle j||T^k||j'\rangle}{\langle j||O^k||j'\rangle}\ \langle j\ m|O^k_q|j'm'\rangle .$$

On dit que les opérateurs T^k et O^k sont équivalents.

Le remplacement de l'un par l'autre permet souvent de simplifier les calculs toutefois ceci ne peut se faire que si les éléments de matrice réduits ne sont pas nuls.

$$\langle j||T^k||j'\rangle \neq 0$$

et $$\langle j||O^k||j'\rangle \neq 0.$$

Par exemple l'opérateur ℓ_q ($\ell_0 = \ell_z$, $\ell_{+1} = -2^{1/2}(\ell_x + i\ell_y)$ $\ell_{-1} = 2^{1/2}(\ell_x - i\ell_y)$) n'est pas toujours équivalent à r_q ($r_0 = z$; $r_{+1} = -2^{1/2}(x + iy)$; $r_{-1} = 2^{1/2}(x - iy)$)

En effet on ne peut pas remplacer z par ℓ_z dans une expression du type :

$\langle Y^m_\ell|z|Y^m_\ell\rangle$ car $\langle Y_\ell||r||Y_\ell\rangle$ est nul.

En revanche z et ℓ_z sont équivalents pour calculer

$\langle Y^m_\ell|z|Y^{m'}_{\ell'}\rangle$ car $\langle Y_\ell||r||Y_{\ell'}\rangle$ et $\langle Y_\ell||\ell||Y_{\ell'}\rangle$ sont différents de zéro.

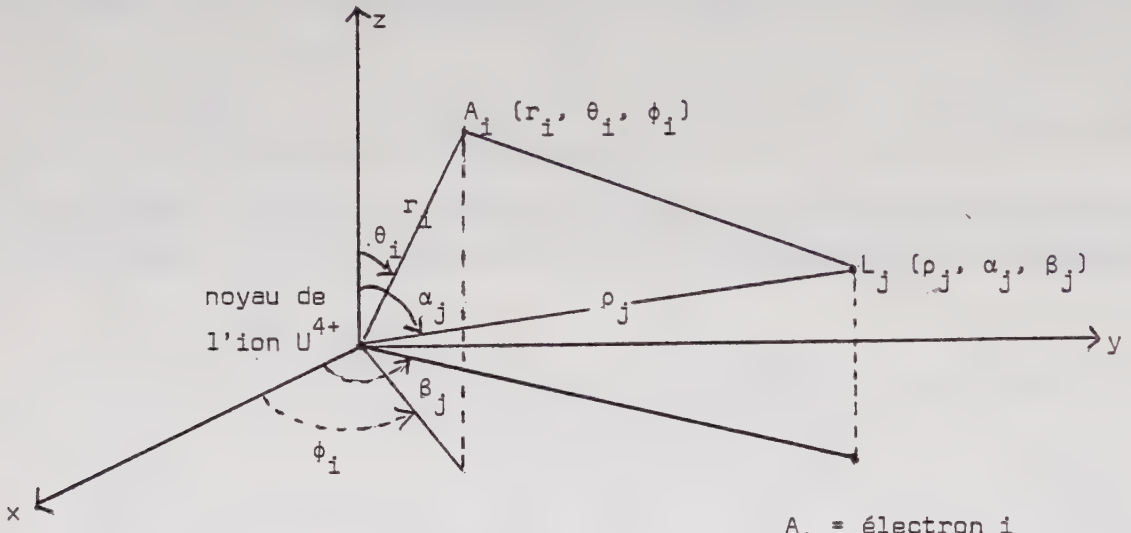
Pour trouver l'opérateur équivalent XY pour l'élément de matrice $\langle JM|XY|JM'\rangle$ on écrit XY en fonction d'opérateurs irréductibles et on cherche quelle expression d'opérateurs irréductibles donne un résultat simple sur les fonctions $|J,M\rangle$.

On peut alors montrer que XY est équivalent à $\frac{J_X J_Y + J_Y J_X}{2}$.

APPENDICE III-1

Hamiltonien de champ cristallin pour U^{4+} dans la symétrie D_{2d}.

Dans ce qui suit on utilisera les notations du schéma suivant :



A_i = électron i

L_j = ligand j assimilé à une charge g_j e

Le potentiel électrostatique V_L dû aux ligands assimilés à des charges ponctuelles doit satisfaire à l'équation aux dérivées partielles

$$\nabla^2 V_L = 0$$

soit en coordonnées cartésiennes

$$\frac{\partial^2 V_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_L}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_L}{\partial z^2} = 0$$

Elle exprime que le champ électrique dérivant de V_L est à flux conservatif dans la région de l'espace occupée par le cation car on suppose que la densité de charge ρ_L des ligands est nulle à l'emplacement du cation.

La solution générale de l'équation de Laplace en coordonnées polaires est une somme infinie $V_L = \sum_{kq} V_{kq}$

de termes de type :

$$V_{kq} = (a_k^q r_i^k + a_k'^q r_i^{-k-1}) Y_k^q (\theta_i, \phi_i)$$

où les Y_k^q sont les harmoniques sphériques, r_i, θ_i, ϕ_i les coordonnées polaires de l'électron considéré, a_k^q et $a_k'^q$ des constantes dépendant des ligands.

On voit que la condition pour que le potentiel reste fini à l'origine ($r_i = 0$) est $a_k'^q = 0$.

L'hamiltonien du champ cristallin $\hat{H}_{cc}$ décrivant l'interaction de i électrons avec V_L est donc :

$$\hat{H}_{cc} = e \sum_i V_L (r_i, \theta_i, \phi_i)$$

soit $$\hat{H}_{cc} = e \sum_i \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} a_k^q r_i^k Y_k^q (\theta_i, \phi_i)$$

$\hat{H}_{cc}$ lève partiellement la dégénérescence des états des configurations de l'ion libre. Pour la configuration fondamentale d'un ion $5f^2$ et tant qu'il s'agit de caractériser l'énergie relative des états Γ du champ cristallin il suffit de considérer l'existence des deux électrons 5f. L'indice i est donc égal à 1 ou 2.

On peut montrer par ailleurs que les coefficients a_k^q sont de la forme :

$$a_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_k^{q*} (\alpha_j, \beta_j)$$

La sommation porte sur les j ligands. On voit bien que les a_k^q dépendent de la position des ligands.

Les limites à retenir pour k et q peuvent être trouvées à partir de certaines considérations portant sur les propriétés de symétrie :

- des harmoniques sphériques dans le groupe R_{3i}
- de $\hat{H}_{cc}$ qui doit être invariant dans le groupe D_{2d} .

Les fonctions propres $|J\ M_J\rangle$ de l'ion U^{4+} dans sa configuration fondamentale $5f^2$ sont construites sur les fonctions $|\ell m\rangle \equiv R_{5f}\ Y_\ell^m (\theta,\phi)$. Pour que $\hat{H}_{cc}$ lève la dégénérescence de la configuration il faut que les éléments de matrice de $\hat{H}_{cc}$ construits sur la base des déterminants de Slater soient différents de zéro.

On voit que cela se ramène à la condition :

$$\langle \ell m \mid Y_k^q \mid \ell m' \rangle \neq 0$$

Comme les $|\ell, m\rangle$ et Y_k^q sont bases des représentations irréductibles D_ℓ et D_K de R_{3i} une condition nécessaire est que le produit direct $D_\ell \times D_K$ contienne D_ℓ (en effet si le produit $D_\ell \times D_K$ ne contient que des représentions $D_j \neq D_\ell$, d'après les relations d'orthogonalité entre diverses représentations d'un même groupe, l'intégrale considérée s'annule).

Or $D_\ell \times D_k = D_{\ell+k} + D_{\ell+k-1} + \ldots\ldots + D_{|\ell-k|}$

Donc $D_\ell \times D_k$ contiendra D_ℓ si ℓ est compris entre $\ell+k$ et $|\ell-k|$ soit encore si $0 \leqslant k \leqslant 2\ell$, soit pour les électrons 5f : $0 \leqslant k \leqslant 6$ (1).

La symétrie D_{2d} imposée à U^{4+} provient de la disposition particulière des 8 ligands situés par groupe de 4 à 2 distances différentes ρ' et ρ''. Chaque groupe contribue de la même façon aux a_k^q, que l'on peut alors écrire :

$$a_k^q = \sum_{i=1}^{4} \frac{e^2}{\rho'} Y_k^{q*}(\alpha_i', \beta_i') + \sum_{i=1}^{4} \frac{e^2}{\rho''} Y_k^{q*}(\alpha_i'', \beta_i'')$$

Ecrivons que $\hat{H}_{cc}$ est invariant sous les opérations S_4 et σ_d. Comme ρ' et ρ'' sont invariants il suffit que :

$$S_4 \left[Y_k^{q*}(\alpha,\beta)\right] = Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$$

et $$\sigma_d \left[Y_k^{q*}(\alpha,\beta)\right] = Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$$

Y_k^{q*} étant proportionnel à $\theta_k^q(\alpha)\, e^{-iq\beta}$ il vient :

$$S_4(Y_k^{q*}) = C_4\sigma_h(Y_k^{q*}) = \sigma_h\, C_4(Y_k^{q*}) = \sigma_h\, Y_k^{q*}(\alpha,\beta+2\pi/4)$$

L'action de σ_h sur Y_k^{q*} revient à changer z en -z c'est-à-dire à changer l'orientation du trièdre et α devient $\pi-\alpha$. Cela se traduit sur :

$$\theta_k^q(\alpha) = \sqrt{\frac{2k+1}{2}\frac{(k-q)!}{(k+q)!}}\,(-1)^k\,\frac{(\sin\alpha)^q}{2^k\,k!}\,\frac{d^{k+q}}{d(\cos\alpha)^{k+q}}(\sin\alpha)^{2k}$$

où q est compris entre -k et +k, par $\theta_k^q(\pi-\alpha) = (-1)^{k+q}\,\theta_k^q(\alpha)$

d'où $$S_4\left[Y_k^{q*}(\alpha,\beta)\right] = Y_k^{q*}(\pi-\alpha, \beta+2\pi/4) = (-1)^{k+q}\, e^{-iq2\pi/4}\, Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$$

La condition d'invariance de a_k^q implique donc :

$$(-1)^{k+q}\, e^{-iq2\pi/4} = 1 \text{ soit } \begin{cases} \text{si k est pair, q est un multiple de 4} \\ \text{si k est impair, q est un multiple de 2} \end{cases} \quad (2)$$

Envisageons maintenant l'effet de σ_d sur $Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$. L'opération σ_d revient à changer l'orientation du trièdre de référence puisqu'elle transforme x en y et y en x. Cela se traduit par le changement de β en $-\beta$. Or changer β en $-\beta$ revient à changer q en -q dans $Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$ puisque $Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$ est proportionnel à $e^{-iq\beta}$ donc finalement à changer $Y_k^{q*}(\alpha,\beta)$ en $Y_k^{-q*}(\alpha,\beta)$.

La condition d'invariance recherchée conduit à :

$$a_k^q = a_k^{-q}$$

Par ailleurs d'après les propriétés des harmoniques sphériques on a :

$$Y_k^{q*} = (-1)^q\, Y_k^{-q}$$

donc

$$a_k^{q*} = (-1)^q\, a_k^q$$

Comme q doit être pair (condition (2)) il vient :

$$a_k^{q*} = a_k^q$$

Ce qui montre que les coefficients a_k^q sont réels et par conséquent que $\hat{H}_{cc}$ est aussi réel puisque les termes de la forme $a_k^q\, Y_k^q + a_k^{-q}\, Y_k^{-q}$ se mettent sous la forme $a_k^q(Y_k^q + Y_k^{-q})$.

Enfin il existe une condition supplémentaire concernant les éléments de matrice de $\hat{H}_{cc}$ qui, conduisant à la valeur des niveaux d'énergie doivent être réels. Cela conduit, a_k^q étant réel et ne dépendant que de la position des ligands, à :

$$\langle \ell,m|Y_k^q(\theta,\phi)|\ell m'\rangle = \left(\langle \ell m|Y_k^q(\theta,\phi)|\ell,m'\rangle\right)^*$$

$$= \langle \ell,m'|Y_k^{q*}(\theta,\phi)|\ell,m\rangle$$

Comme $\langle \ell m|Y_k^q|\ell m'\rangle = \int \left[R_{5f}(r)\, Y_\ell^m\, \sigma(m_S)\right]^*\, Y_k^q(\theta,\phi)\, \left[R_{5f}(r)\, Y_\ell^{m'}\, \sigma(m_S')\right] r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$

$$= \int R_{5f}^2(r) r^2 dr \int Y_\ell^{m*}\, Y_k^q\, Y_\ell^{m'} \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

il faut que $\int (Y_\ell^m)^*\, Y_k^q\, Y_\ell^{m'} \sin\theta\, d\theta\, d\phi = \int Y_\ell^{m'*} Y_k^{q*} Y_\ell^m \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

or d'après les propriétés des harmoniques sphériques

$$Y_u^{v*} = (-1)^{u+v}\, e^{-2iv\phi}\, Y_u^v$$

d'où, finalement :

$$\int Y_\ell^{m*}\, Y_k^q\, Y_\ell^{m'} \sin\theta\, d\theta\, d\phi = \int (-1)^{2\ell+k}\, e^{2im\phi}\, e^{-2iq\phi}\, e^{-2im'\phi}\, Y_\ell^{m*}\, Y_k^q\, Y_\ell^{m'} \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

Soit $0 = \int Y_\ell^{m*}\, Y_k^q\, Y_\ell^{m'} \left[1 - (-1)^k\, e^{2i\phi(m-m'-q)}\right] \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

cela impose $(-1)^k\, e^{2i\phi(m-m'-q)} = 1$ avec ϕ quelconque d'où :

$$m - m' - q = 0 \text{ et } k \text{ pair} \qquad (3)$$

Cette dernière condition entraîne avec la condition (2) que q soit un multiple de 4.

En définitive l'hamiltonien peut être écrit :

$$\hat{H}_{cc} = \sum_{i=1}^{2} a_0^0 Y_0^0 + a_2^0 r_i^2 Y_2^0 + a_4^0 r_i^4 Y_4^0 + a_4^4 r_i^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + a_6^4 r_i^6 (Y_6^4 + Y_6^{-4})$$

habituellement on n'utilise pas la notation $a_k^q\ Y_k^q$ mais plutôt $B_k^q\ C_k^q$ avec

$$B_k^q = a_k^q \frac{\langle r^k \rangle}{2} \quad \text{et} \quad C_k^q = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_k^q$$

Cela provient du fait que quand on calcule les éléments de matrice

$$\langle f^n S\ L\ J\ M_J | \sum_i a_k^q r_i^k Y_k^q | f^n\ S\ L\ J\ M_J' \rangle$$

on peut séparer les parties angulaires et radiales par la méthode des opérateurs équivalents (appendice II-2) et mettre $\langle r^k \rangle = \int R_{5f}^2\ r^k\ dr$ en facteur dans l'élément de matrice.

On écrit alors $\hat{H}_{cc}$ avec B_k^q comme paramètres ajustables et C_k^q comme opérateurs agissant sur les parties angulaires.

$$\hat{H}_{cc} = B_0^0 C_0^0 + B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_4^4 (C_4^4 + C_4^{-4}) + B_6^4 (C_6^4 + C_6^{-4})$$

Il existe une notation différente de celle utilisée dans l'appendice. C'est celle que nous avons utilisée dans le texte : B_q^k. Les relations entre B_q^k texte et B_k^q appendice sont les suivantes :

texte		appendice
B_q^k	=	$\alpha \cdot B_k^q$
B_0^2		$2\ B_2^0$
B_0^4		$8\ B_4^0$
B_4^4		$\frac{4\sqrt{70}}{35}\ B_4^4$
B_0^6		$16\ B_6^0$
B_4^6		$\frac{8\sqrt{14}}{21}\ B_6^4$

APPENDICE III-2

Nombres quantiques du champ cristallin.

Soient u les fonctions d'onde des états Γ. Ce sont des combinaisons linéaires de $|J,M_J\rangle$

$$|u\rangle = \sum_{J,M_J} a_{J\,M_J} \, |J,M_J\rangle$$

L'invariance de l'hamiltonien sous l'effet des opérateurs g du groupe de symétrie (voir appendice III-1)

$$\hat{H} \; |g(|u\rangle)| \; g \; \hat{H}|u\rangle$$

entraîne que si $|u\rangle$ est fonction d'un état non-dégénéré, $g(|u\rangle)$ lui est égale à un facteur de phase près.

Le groupe ponctuel de symétrie de l'ion U^{4+} est D_{2d}. Pour écrire cette invariance il suffit de considérer des éléments générateurs de D_{2d} qui sont :

$$S_4 = C_4^3 \times i$$

$$\text{et } \sigma_d = C_2' \times i$$

et de connaître l'effet de i, C_4^3 et C_2' sur les $|u\rangle$.

Voyons en premier l'effet de i. Les $|u\rangle$ sont des combinaisons linéaires de produits de fonctions d'onde monoélectroniques du type :

$$\Pi = |\ell = 3, m_1\rangle \, \sigma_1 \, (m_{S_1}) \, |\ell = 3, m_2\rangle \, \sigma_2 \, (m_{S_2})$$

$$\text{avec } |\ell,m\rangle = R_{5f}(r) \, Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

Les fonctions de spin sont invariantes sous l'inversion puisque ce sont des pseudo-vecteurs. Pour les fonctions d'espace il convient de considérer l'action de i sur $Y_\ell^m(\theta,\phi)$

$$i\,(Y_\ell^m(\theta,\phi)) = Y_\ell^m(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-1)^\ell \, Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

$$\text{d'où } \; i(\Pi) = (-1)^{3+3} \, \Pi$$

Chaque produit Π est donc invariant sous l'effet de l'inversion. Il en est de même pour les fonctions $|J,M_J\rangle$ et donc pour les $|u\rangle$.

Envisageons maintenant l'action de C_4^3 sur les fonctions d'onde des états non dégénérés. L'action de S_4 sera la même puisque $|u\rangle$ est invariant sous i. L'action de C_4^3 sur $|J,M_J\rangle$ donne la fonction :

$$C_4^3|J,M_J\rangle = e^{3\times 2i\pi M_J/4}\,|J,M_J\rangle = |J,M'_J\rangle$$

Puisque $|u\rangle = \sum_{J,M_J} a_{J,M_J}|J,M_J\rangle$

il vient $|u'\rangle = e^{i\beta} \sum_{J,M_J} a_{J,M_J}\, e^{3\times 2i\pi M_J/4}\,|J,M_J\rangle$

Pour que $|u\rangle$ et $|u'\rangle$ soient égales à un facteur de phase près $e^{i\beta}$, il est nécessaire que $|u\rangle$ soit formée sur des fonctions d'onde $|J,M_J\rangle$ telles que $3\,M_J = \mu' + 4\,k$ soit encore $M_J \equiv \mu \pmod 4$, modulo 4 voulant dire que M_J et μ ne diffèrent que par des multiples entiers de 4.

Le nombre μ est appelé nombre quantique de champ cristallin.

On n'aboutit donc en considérant l'action de S_4 à quatre classes d'équivalence :

- la classe 0 qui comprend des fonctions $|u\rangle$ formées à partir des fonctions $|J,M_J\rangle$ telles que M_J soit un multiple entier de 4, $M_J = 4\,k$
- la classe 1 celle formée à partir des $|J,M_J\rangle$ telles que $M_J = 4\,k+1$
- la classe 2 correspondant à $M_J = 4\,k+2$

et la classe 3 à $M_J = 4\,k+3 = 4(k+1)-1$, donc égale à la classe -1.

Nous allons maintenant voir que l'action de C_2' entraîne que la classe 3 et 1 sont équivalentes.

On peut montrer que l'action de C_2' sur $|J,M_J>$ donne :

$$C_2'|J,M_J> = (-1)^{J-M_J} |J,-M_J> = |J,-M_J>$$

Il vient donc :

$$|u'> \sum_{J,M_J} = a_{J,M_J} (-1)^{J-M_J} |J,-M_J>$$

L'action de σ_d sur $|u>$ est la même puisque $|u>$ est invariant par i.

Comme $|u'> \sum_{J,M_J} = a_{J,M_J} |J,M_J>$

$|u'>$ et $|u>$ sont égales à un facteur de phase près si elles contiennent à la fois des fonctions $|J,M_J>$ et $|J,-M_J>$, le facteur $(-1)^{J-M_J}$ étant constant dans une même classe d'équivalence.

La condition établie pour l'action de S_4 conduit donc maintenant à :

$$M_J \equiv \mu \pmod 4$$
$$\text{et } -M_J \equiv \mu \pmod 4$$
$$\text{soit } 2M_J \equiv 0 \pmod 4$$

Soit $M_J \equiv 0 \pmod 4$ ou $M_J \equiv 2 \pmod 4$. Pour ce qui concerne les $|u>$ des classes 1 et 3 caractérisées par $M_J \equiv 1 \pmod 4$ ou $M_J \equiv -1 \pmod 4$ elles ne peuvent s'écrire à la fois comme combinaison linéaire de $|J,M_J>$ et $|J,-M_J>$ et satisfaire à la condition $2M_J \equiv 0 \pmod 4$ en étant non dégénérées.

Les deux fonctions correspondant à $M_J \equiv 1 \pmod 4$ et $M_J \equiv -1 \pmod 4$ sont dégénérées et sont bases de la représentation irréductible d'ordre 2 de D_{2d} à savoir Γ_5.

La fonction correspondant à $\mu = 0$ donne $C_4^3|u> = |u>$ donc est base de la représentation A_1 ou A_2. Pour distinguer de quelle représentation elle est en fait base, il convient d'ajouter un nombre quantique additionnel S qui indique son comportement sous σ_d :

$$S = 1 \quad \text{si} \quad \sigma_d|u> = +1$$

$$S = -1 \quad \text{si} \quad \sigma_d|u> = -1$$

Donc si J et M_J est pair

$$(-1)^{J-M_J} = +1 \quad \text{et } S = 1$$

par exemple la fonction $|J=2,0>$ est base de Γ_1

Si $J - M_J$ est impair

$$(-1)^{J-M_J} = -1 \quad \text{et} \quad S = -1$$

par exemple la fonction : $a_0|J=5,0> + a_5|J=5,4>$ est base de Γ_2.

Le même raisonnement est applicable aux fonctions construites sur les états $|J,M_J>$ avec M_J congruent à 2 modulo 4.

On est ainsi conduit au tableau III.4.

APPENDICE III-3

Transitions dipolaires électriques

Les transitions dipolaires électriques entre états Γ et Γ' de U^{4+} en symétrie D_{2d} sont permises si les moments de transition dipolaire électrique $\mu = \langle\Gamma'|\hat{\mu}|\Gamma\rangle$ ne sont pas nuls.

L'opérateur $\hat{\mu}$ est hermitique donc les éléments de matrice $\langle\Gamma|\mu_u|\Gamma'\rangle$ (avec u = x,y,z) sont réels. Il est possible d'exprimer μ_x = ex, μ_y = ey et μ_z = ez à partir des harmoniques sphériques.

$$Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\ z/r,\quad Y_1^{-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ (x-iy) \text{ et } Y_1^{+1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\ (x+iy)$$

Nous avons donc des transitions permises si, $\langle\Gamma|Y_1^0|\Gamma'\rangle \neq 0$, $\langle\Gamma|Y_1^1|\Gamma'\rangle \neq 0$ ou $\langle\Gamma|Y_1^{-1}|\Gamma'\rangle \neq 0$.

Or pour U^{4+} dans sa configuration fondamentale $5f^2$ les fonctions $|\Gamma\rangle$ sont construites avec les fonctions $|5f,m\rangle$ monoélectroniques. Or nous avons vu dans l'appendice III-2 que la condition de non nullité d'intégrales du type $\langle\ell m|Y_k^q|\ell m'\rangle$ est que k soit pair comme on l'a vu appendice III-2.

Donc à l'intérieur de la configuration $5f^2$ toutes les transitions dipolaires électriques sont interdites, puisque les éléments de matrice de la forme $\langle 5f,m|Y_1^q|5f,m'\rangle$ sont nuls.

Pour que les moments de transitions dipolaires électriques ne soient pas nuls, et c'est ce que l'on observe expérimentalement, il faut que les $|\Gamma\rangle$ soient construites avec des $|\ell,m\rangle$ caractérisant des configurations de parité différente. En effet, si $\ell = 2u$ et $\ell' = 2v+1$ avec u et v entiers, la condition :

$$\langle\ell m|Y_1^q|\ell' m'\rangle = 0$$

se réduit comme on l'a vu appendice III-2 :

$$(-1)^{\ell+\ell'+1}\ e^{2i\phi(m-m'-q)} = 1$$

Soit $(-1)^{2(u+v+1)}\ e^{2i\phi(m-m'-q)} = 1$

Cela entraîne m-m'-q = 0

Autrement dit, on n'observe de transitions dipolaires électriques que si dans les états Γ on introduit des fonctions d'onde relatives à des configurations de parités différentes.

Les fonctions d'onde $|\Gamma\rangle$ de ces états sont du type :

$$|\Gamma\rangle = |\ell\ J\ M_J\rangle + \sum_{n\ell'} \frac{\langle \ell^x\ J\ M_J|\hat{V}|n\ell'\rangle}{W(\ell^x\ J\ M_J) - W(n\ell')}$$

où x est le nombre d'électrons dans la configuration fondamentale ℓ et ℓ' est associé à une configuration de parité opposée à celle caractérisée par ℓ. Dans le cas U^{4+}, $\ell=3$, et on se limitera à $\ell'=2$ (configuration $6d^1$).

APPENDICE III - 4

REMARQUES

Les résultats que nous venons de rappeler peuvent être retrouvés en utilisant les méthodes de calcul introduites par Racah. Il est aussi possible de montrer que k est pair, inférieur ou égal à 2ℓ quand on travaille à l'intérieur de la même configuration, que $M_J - M'_J$ est égal à q et que m - m' = q, cette dernière relation entraînant d'ailleurs la précédente.

Les éléments de matrice de H_{cc} peuvent se mettre sous la forme :

$$\langle \ell^n\ S\ L\ J\ M_J | H_{cc} | \ell'^n S'\ L'\ J'\ M_{J'} \rangle = \sum_{k,q} B^k_q \langle \ell^n\ S\ L\ J\ M_J | U^k_q | \ell'^n\ S'L'J'M_{J'} \rangle \langle \ell || C^k || \ell' \rangle$$

L'élément de matrice réduit peut être exprimé en fonction d'un symbole dit "3j" :

$$\langle \ell || C^k || \ell' \rangle = (-1)^{\ell} \left[(2\ell+1)(2\ell'+1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les intégrales faisant intervenir U^k_q peuvent aussi être exprimées en fonction du symbole 3 j :

$$\langle \ell^n\ S\ L\ J\ M_J | U^k_q | \ell'^n\ S'L'J'M_{J'} \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \langle \ell^n\ S\ L\ J || U^k || \ell'^n\ S'L'J' \rangle$$

où l'élément de matrice doublement réduit de U se trouve dans la table de Nielson et Koster *.

Les symboles 3 j permettent de retrouver les conditions exprimées dans l'appendice II-2 à savoir k pair et $k \leqslant 2\ell$ pour $\ell' = \ell$.

En effet, les règles de calcul sur les symboles 3 j exprimées en notation générale

entraînent que $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$

soit dans le cas qui nous intéresse

$$\begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\ell+k+\ell} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ce qui entraîne la condition k pair pour que 2ℓ + k le soit.

* C.W. Nielson et G.F. Koster
Spectroscopic coefficients for the p^n, d^n and f^n configurations.
the M.I.T. Press (Cambrigde Massachussets U.S.A.) (1963)

La condition $k \leq 2\ell$ découle des inégalités triangualires sur les symboles "3 j" qui doivent être satisfaites pour préserver la non nullité du symbole : $j_u + j_v > j_w$ avec u, v, w mis pour 1, 2 ou 3.

Une condition de non nullité des symboles "3 j" est aussi : $-m_1 + m_2 + m_3 = 0$. Elle entraîne :

$$-M_J + q + M'_J = 0$$

égalité que l'on peut relier avec l'égalité

$$m - m' + q = 0$$

introduites dans l'appendice II-2.

En effet U^{4+} présente deux électrons f en sous-couche ouverte. La condition de non nullité des intégrales introduites par les éléments de champ cristallin

$(\langle\psi|\Sigma\, B_q^k\, Y_q^k|\psi'\rangle)$ avec ψ et ψ' fonctions d'onde d'états,

entraîne : $\langle \ell\, m_1| \langle \ell\, m_2 \,|\, Y_q^k \,|\ell\, m'_1\rangle\, |\ell\, m'_2\rangle \neq 0$

Soit : $m_1 + m_2 - (m'_1 + m'_2) + q = 0$

Soit : $M - M' + q = 0$

Or l'expression $\langle \ell^n\, S\, L\, J||U^k||\ell'^n\, S'\, L'\, J'\rangle$ qu'on a vu plus haut n'est différnete de zéro que si $S = S'$.

Il convient donc de tenir compte seulement des états de même S.

Donc de $M - M' + q = 0$ et de $S' = S$

on déduit : $M_{J'} - M_J + q = 0$ qui est l'expression trouvée plus haut.

Appendice III-3 Composition des fonctions d'onde pour $InCl_4^-$: Output listing

CALC	OBS	INCR	CALC	OBS	INCR	CALC	OBS	INCR	COEF	LS-EFCN	
304.4	---		.000	---		.000	---		-.7319	3HO(8, 0)	Γ_1
									.4024	3HO(8, -8)	
									.4024	3HO(8, 8)	
									-.2705	1GO(8, 0)	
									TOTAL= 93.27 PERCENT		
838.5	---		.000	---		.000	---		-.6682	3HO(8, -8)	Γ_2
									.6682	3HO(8, 8)	
									TOTAL= 89.30 PERCENT		
970.2	---		.000	---		.000	---		-.5776	3HO(8, 0)	Γ_1
									-.5195	3HO(8, -8)	
									-.5195	3HO(8, 8)	
									TOTAL= 87.33 PERCENT		
4239.7	4199.0	40.7	.000	---.		.000	.000	.000	.8953	3FO(4, 0)	Γ_1
									.3524	1DO(4, 0)	
									TOTAL= 92.57 PERCENT		
5922.0	---		.000	---		.000	---		.8502	3HO(10, 0)	Γ_2
									-.3441	3HO(10, -8)	
									-.3441	3HO(10, 8)	
									TOTAL= 95.97 PERCENT		
6716.5	---		.000	---		.000	---		-.6824	3HO(10, -8)	Γ_1
									.6824	3HO(10, 8)	
									TOTAL= 93.15 PERCENT		
6767.8	---		.000	---		.000	---		.5194	3HO(10, 0)	Γ_2
									.5784	3HO(10, -8)	
									.5784	3HO(10, 8)	
									TOTAL= 93.88 PERCENT		
8541.3	---		.000	---		.000	---		-.9002	3FO(6, 0)	Γ_2
									TOTAL= 81.03 PERCENT		
8831.1	---		.000	---		.000	---		-.4886	3FO(8, 0)	
									.3047	3FO(8, -8)	
									.3047	3FO(8, 8)	Γ_1
									-.2709	3HO(8, 0)	
									.4902	1GO(8, 0)	
									-.2785	1GO(8, -8)	
									-.2785	1GO(8, 8)	
									TOTAL= 89.33 PERCENT		
9297.3	---		.000	---		.000	---		-.3153	3FO(6, 0)	
									.5009	3FO(8, -8)	Γ_2
									-.5009	3FO(8, 8)	
									-.3953	1GO(8, -8)	
									.3953	1GO(8, 8)	
									TOTAL= 91.38 PERCENT		
9428.6	9405.0	23.6	.000	---		.000	.000	.000	-.4269	3FO(8, 0)	
									-.4319	3FO(8, -8)	Γ_1
									-.4319	3FO(8, 8)	
									.3519	1GO(8, 0)	
									.3130	1GO(8, -8)	
									.3130	1GO(8, 8)	
									TOTAL= 87.50 PERCENT		
10796.2	10752.0	44.2	.000	---		.000	.000	.000	.7869	3HO(12, 0)	
									-.3936	3HO(12, -8)	Γ_1
									-.3936	3HO(12, 8)	
									TOTAL= 92.91 PERCENT		
11360.7	---,		.000	---		.000	---		.6745	3HO(12, -8)	Γ_2
									-.6745	3HO(12, 8)	
									TOTAL= 90.99 PERCENT		

11753.2			.000			.000			.5312 3HO(12, 0) .5236 3HO(12, -8) .5236 3HO(12, 8) TOTAL= 81.06 PERCENT	Γ_1
14591.7	14588.0	3.7	.000	---		.000	.000	.000	.5485 3PO(0, 0) .3409 3PO(4, 0) .3170 3FO(8, 0) -.3977 1DO(4, 0) -.2557 1GO(8, -8) -.2557 1GO(8, 8) TOTAL= 80.66 PERCENT	Γ_1
15192.3	15210.0	-17.7	.000	---		.000	.000	.000	.4787 3PO(0, 0) -.4899 3PO(4, 0) .5679 1DO(4, 0) .2534 1GO(8, 0) TOTAL= 85.58 PERCENT	Γ_1
15274.2	15271.0	7.2	.000	---		.000	.000	.000	-.6034 3PO(0, 0) .5233 3FO(8, 0) .4472 1GO(8, 0) TOTAL= 83.79 PERCENT	Γ_1
15774.0	---		.000	---		.000	---		.4319 3FO(8, -8) -.4319 3FO(8, 8) .5063 1GO(8, -8) -.5063 1GO(8, 8) TOTAL= 88.58 PERCENT	Γ_2
16289.7	16319.0	-29.3	.000	---		.000	.000	.000	-.3253 3FO(8, 0) -.3843 3FO(8, -8) -.3843 3FO(8, 8) -.3436 1GO(8, 0) -.4361 1GO(8, -8) -.4361 1GO(8, 8) TOTAL= 89.96 PERCENT	Γ_1
17576.8	---		.000	---		.000	---		.9655 3PO(2, 0) TOTAL= 93.22 PERCENT	Γ_2
19496.9	19492.0	4.9	.000	---		.000	.000	.000	.7673 1IO(12, 0) .3745 1IO(12, -8) .3745 1IO(12, 8) TOTAL= 86.92 PERCENT	Γ_1
20278.8	---		.000	---		.000	---		-.6740 1IO(12, -8) .6740 1IO(12, 8) TOTAL= 90.87 PERCENT	Γ_2
20928.1	---		.000	---		.000	---		-.5577 1IO(12, 0) .5480 1IO(12, -8) .5480 1IO(12, 8) TOTAL= 91.15 PERCENT	Γ_1
22685.7	22695.0	-9.3	.000	---		.000	.000	.000	-.7664 3PO(4, 0) -.5979 1DO(4, 0) TOTAL= 94.49 PERCENT	Γ_1
39138.4	---		.000	---		.000	---		.2672 3PO(0, 0) -.9611 1SO(0, 0) TOTAL= 99.52 PERCENT	Γ_1

SUM OF G-VALUE INCREMENTS= .000

CALC	OBS	INCR	CALC	OBS	INCR	CALC	OBS	INCR	COEF LS-EFCN	
201.5	---		.060	---		.000	---		-.8288 3HO(8, -2) .4228 3HO(8, 6) -.2611 1GO(8, -2) TOTAL= 93.38 PERCENT	Γ_5
1232.9	---		1.033	---		.000	---		.4451 3HO(8, -2) .8237 3HO(8, 6) .2792 1GO(8, 6) TOTAL= 95.46 PERCENT	Γ_5

							-.8548 3F0(4, -2)	Γ_5
							.2698 3H0(10, -2)	
							-.3495 1D0(4, -2)	
							TOTAL= 92.57 PERCENT	
5627.5	5612.5	15.5	-1.149	---	.000	.000	.000 -.6802 3H0(10, -2)	Γ_5
							.5150 3H0(10, 6)	
							.4214 3H0(10,-10)	
							TOTAL= 90.63 PERCENT	
6357.2	6411.0	-53.8	.135	---	.000	.000	.000 -.2647 3H0(10, -2)	Γ_5
							-.7490 3H0(10, 6)	
							.5523 3H0(10,-10)	
							TOTAL= 93.61 PERCENT	
6651.5	---		-4.996	---	.000	---	-.5974 3H0(10, -2)	Γ_5
							-.3044 3H0(10, 6)	
							-.6787 3H0(10,-10)	
							TOTAL= 91.03 PERCENT	
8449.1	8470.0	-20.9	6.131	---	.000	.000	.000 .9668 3F0(6, 6)	Γ_5
							TOTAL= 93.47 PERCENT	
8647.6	8666.0	-18.4	-1.169	---	.000	.000	.000 .8772 3F0(6, -2)	Γ_5
							TOTAL= 76.96 PERCENT	
8979.6	---		.518	---	.000	---	.5352 3F0(8, -2)	Γ_5
							-.3620 3F0(8, 6)	
							.2602 3H0(12, 6)	
							-.4807 1G0(8, -2)	
							.3139 1G0(8, 6)	
							TOTAL= 81.48 PERCENT	
9747.5	9749.0	-1.5	3.021	---	.000	.000	.000 -.2932 3F0(6, -2)	Γ_5
							-.4477 3F0(8, -2)	
							-.5431 3F0(8, 6)	
							.3433 1G0(8, -2)	
							.4383 1G0(8, 6)	
							TOTAL= 89.13 PERCENT	
10807.3	10820.0	-12.7	2.226	---	.000	.000	.000 .6236 3H0(12, -2)	Γ_5
							-.6374 3H0(12, 6)	
							TOTAL= 79.51 PERCENT	
11331.0	---		.979	---	.000	---	-.6353 3H0(12, -2)	Γ_5
							-.6315 3H0(12, 6)	
							.2931 3H0(12,-10)	
							TOTAL= 88.83 PERCENT	
12029.5	---		-10.083	---	.000	---	-.2792 3H0(12, -2)	Γ_5
							-.0807 3H0(12,-10)	
							TOTAL= 85.36 PERCENT	
14895.1	14916.0	-20.9	-1.940	---	.000	.000	.000 -.5684 3F0(4, -2)	Γ_5
							-.3494 3F0(4, -2)	
							.6976 1D0(4, -2)	
							TOTAL= 93.20 PERCENT	
15511.1	15536.0	-24.7	1.236	---	.000	.000	.000 -.5301 3F0(8, -2)	Γ_5
							.4419 3F0(8, 6)	
							-.5225 1G0(8, -2)	
							.4297 1G0(8, 6)	
							TOTAL= 93.39 PERCENT	
16334.9	16295.0	39.9	2.719	---	.000	.000	.000 .4085 3F0(8, -2)	Γ_5
							.4958 3F0(8, 6)	
							.4474 1G0(8, -2)	
							.5455 1G0(8, 6)	
							TOTAL= 91.04 PERCENT	

17789.9	17800.0	-10.1	-2.979	---	.000	.000	.000 -.9862 3P0(2, -2) TOTAL= 97.26 PERCENT	Γ_5
19531.8	19552.0	-20.2	.372	---	.000	.000	.000 .7461 1I0(12, -2) .5550 1I0(12, 6) TOTAL= 86.46 PERCENT	Γ_5
20249.7	20237.0	12.7	-4.904	---	.000	.000	.000 -.5307 1I0(12, 6) .7770 1I0(12,-10) TOTAL= 88.53 PERCENT	Γ_5
20836.3	---		-1.340	---	.000	---	-.5810 1I0(12, -2) .5755 1I0(12, 6) .4970 1I0(12,-10) TOTAL= 91.57 PERCENT	Γ_5
22311.4	22270.0	41.4	-2.826	---	.000	.000	.000 -.7900 3P0(4, -2) -.5709 1D0(4, -2) TOTAL= 94.99 PERCENT	Γ_5

SUM OF G-VALUE INCREMENTS= .000

5.7	.0	5.7	.000	---	.000	.000	.000 -.6702 3H0(8, -4) .6702 3H0(8, 4) TOTAL= 89.82 PERCENT	Γ_4
1045.5	---		.000	---	.000	---	.6807 3H0(8, -4) .6807 3H0(8, 4) TOTAL= 92.67 PERCENT	Γ_3
3805.6	---		.000	---	.000	---	-.6345 3F0(4, -4) -.6345 3F0(4, 4) -.2877 1D0(4, -4) -.2877 1D0(4, 4) TOTAL= 97.09 PERCENT	Γ_3
4086.1	---		.000	---	.000	---	-.6474 3F0(4, -4) .6474 3F0(4, 4) TOTAL= 83.33 PERCENT	Γ_4
5686.2	---		.000	---	.000	---	.6960 3H0(10, -4) -.6960 3H0(10, 4) TOTAL= 96.88 PERCENT	Γ_3
6381.3	---		.000	---	.000	---	.6817 3H0(10, -4) .6817 3H0(10, 4) TOTAL= 92.95 PERCENT	Γ_4
8378.0	---		.000	---	.000	---	-.6256 3F0(6, -4) -.6256 3F0(6, 4) TOTAL= 78.28 PERCENT	Γ_4
8477.9	---		.000	---	.000	---	-.6700 3F0(6, -4) .6700 3F0(6, 4) TOTAL= 89.78 PERCENT	Γ_3
9051.1	---		.000	---	.000	---	.2780 3F0(6, -4) .2780 3F0(6, 4) .4567 3F0(8, -4) -.4567 3F0(8, 4) -.3367 1G0(8, -4) .3367 1G0(8, 4) TOTAL= 79.85 PERCENT	Γ_4
9697.7	---		.000	---	.000	---	.5345 3F0(8, -4) .5345 3F0(8, 4) -.3803 1G0(8, -4) -.3803 1G0(8, 4) TOTAL= 86.06 PERCENT	Γ_3
10756.4	---		.000	---	.000	---	-.6275 3H0(12, -4)	Γ

11180.8	---	.000	---	.000	---	-.4871 3HO(12, -4) -.4871 3HO(12, 4) .4431 3HO(12,-12) .4431 3HO(12, 12) TOTAL= 86.73 PERCENT	Γ_3
11231.1	---	.000	---	.000	---	.6542 3HO(12,-12) -.6542 3HO(12, 12) TOTAL= 85.59 PERCENT	Γ_4
11341.1	---	.000	---	.000	---	.4614 3HO(12, -4) .4614 3HO(12, 4) .4783 3HO(12,-12) .4783 3HO(12, 12) TOTAL= 88.33 PERCENT	Γ_3
14556.2	---	.000	---	.000	---	-.3590 3PO(4, -4) -.3590 3PO(4, 4) -.2897 3FO(4, -4) -.2897 3FO(4, 4) .5098 1DO(4, -4) .5098 1DO(4, 4) TOTAL= 94.54 PERCENT	Γ_3
14784.2	---	.000	---	.000	---	.4338 3PO(4, -4) -.4338 3PO(4, 4) -.4873 1DO(4, -4) .4873 1DO(4, 4) TOTAL= 85.13 PERCENT	Γ_4
16122.9	---	.000	---	.000	---	.4499 3FO(8, -4) -.4499 3FO(8, 4) .5099 1GO(8, -4) -.5099 1GO(8, 4) TOTAL= 92.48 PERCENT	Γ_4
16465.2	---	.000	---	.000	---	.4163 3FO(8, -4) .4163 3FO(8, 4) .5272 1GO(8, -4) .5272 1GO(8, 4) TOTAL= 90.26 PERCENT	Γ_3
19633.6	---	.000	---	.000	---	.6377 1IO(12, -4) .6377 1IO(12, 4) TOTAL= 81.33 PERCENT	Γ_3
20555.0	---	.000	---	.000	---	.6498 1IO(12, -4) -.6498 1IO(12, 4) TOTAL= 84.46 PERCENT	Γ_4
21080.0	---	-.000	---	.000	---	.2677 3PO(4, -4) .2677 3PO(4, 4) .6108 1IO(12,-12) .6108 1IO(12, 12) TOTAL= 88.95 PERCENT	Γ_3
21163.8	---	.000	---	.000	---	.6565 1IO(12,-12) -.6565 1IO(12, 12) TOTAL= 86.19 PERCENT	Γ_4
21981.2	---	.000	---	.000	---	.4884 3PO(4, -4) .4884 3PO(4, 4) .3537 1DO(4, -4) .3537 1DO(4, 4) -.3060 1IO(12,-12) -.3060 1IO(12, 12) TOTAL= 91.47 PERCENT	Γ_3
22814.8	---	.000	---	.000	---	.4784 3PO(4, -4) -.4784 3PO(4, 4) .4226 1DO(4, -4) -.4226 1DO(4, 4) TOTAL= 81.50 PERCENT	Γ_4

SUM OF G-VALUE INCREMENTS= .000